VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



ВОЛЬФГАНГ ПАУЛИ

ТРУДЫ ПО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

под редакцией
Я. А. СМОРОДИНСКОГО



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975

ВОЛЬФГАНГ ПАУЛИ

ТРУДЫ ПО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ

СТАТЬИ 1920—1928



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975

УДК 530.145

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. П. Виноградов (председатель), *Б. Н. Делоне*, *Н. М. Жаворонков*, *А. А. Имшенецкий*, *С. П. Капица*, *Б. М. Кедров*, *А. Н. Колмогоров*, *Б. В. Кукаркин*, *С. Р. Микулинский*, *Ф. А. Петровский*, *Л. С. Полак*, *Я. А. Смородинский*, *Н. А. Фигуровский*, *А. Н. Фрумкин*, *Р. В. Хохлов*, *И. И. Шафрановский*, *А. Л. Яншин*

Труды по квантовой теории. Квантовая теория. Общие принципы волновой механики. Статьи 1920—1928. В. Паули. М., «Наука», 1975, стр. 683. Книга содержит переводы двух основных монографических обзоров В. Паули по квантовой теории, написанных для «Handbuch der Physik»: «Квантовая теория» (1925) и «Общие принципы волновой механики» (1932). В книге помещены также переводы ряда оригинальных статей Паули по вопросам квантовой теории, относящихся к 1920—1928 гг.; среди них статья, в которой был сформулирован принцип запрета, известный теперь как принцип Паули.

Книга рассчитана на физиков — научных работников, аспирантов, студентов — и других специалистов, интересующихся теоретической физикой и историей науки.

Илл. 22. Табл. 26.

П $\frac{20408\text{-}338}{055(02)\text{-}75}$ БЗ-11-26-75

© Издательство «Наука», 1975 г., составление, предисловие

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вольфганг Паули (1900—1958) был одним из главных участников тех великих событий 20-х годов нашего века, которые привели к созданию волновой, или квантовой, механики.

Паули был одним из тех, кто строил на только что заложенном фундаменте ее первые этажи. Плоды его труда видны повсюду. Начиная с принципа запрета, предсказания нейтрино и кончая работами по теории релятивистских полей, идеи Паули много раз заставляли изменять направление исследований и открывали новые пути развивающейся науке.

Для деятельности Паули характерно то, что он необычайно быстро воспринимал новые идеи и умел четко и с необычайной остротой анализировать их значение.

В свое время широкой известностью пользовались обзоры Паули. Эти обзоры, начиная с удивившей самого Эйнштейна статьи по теории относительности в «Математической энциклопедии», до сих пор остаются незаменимыми. В обзорах Паули для современного читателя интересно не только мастерское изложение предмета, но и то, что они сохранили для нас историю развития квантовых представлений со всеми успехами и трудностями, которые встречались на ее пути.

Оригинальные работы Паули ценны и сейчас не только как материал к этой истории, но и как высокие образцы научной литературы, которые заслуживают сохранения и изучения как памятники мировой культуры.

Эти две стороны творчества Паули и отражены в его трудах по квантовой теории, включенных в серию «Классики науки». Исходя из того, что главное место в его научном творчестве занимало развитие теории микромира, в эти издания вошли лишь монографии и статьи по квантовой теории. Работы по теории относительности мы оставляем пока в стороне [1].

Квантовой теории посвящены две книги. Первая из них начинается с обзоров: сначала идет мало известный обзор состояния теории атом-

---

[1] Обзор В. Паули «Теория относительности» был издан на русском языке в 1946 г. Дополнения к нему включены в сборник «Теоретическая физика XX века» (М., 1962), посвященный памяти Паули.

ных спектров, написанный перед самым рождением квантовой механики, («Квантовая теория»). Далее помещен другой, более известный обзор «Общие принципы волновой механики», а также несколько его ранних статей. Выбрать статьи из большого наследства ученого [2] было нелегко: задача состояла в том, чтобы представить разные направления деятельности Паули в развитии современных представлений о физических полях. Мы думаем, что статьи, которые войдут во вторую книгу, такую задачу решают.

Очень интересными для понимания образа мышления Паули являются его научно-популярные статьи; они отражают взгляды ученого на познание мира, на природу творчества и, наверное, помогут ответить на вопрос: почему человек изучает природу? Эти статьи собраны отдельно в книге В. Паули «Физические очерки» (М., «Наука», 1974).

Краткий очерк жизни и деятельности Паули, библиография его трудов помещены во второй книге.

Переводы работ выполнены Ю. А. Даниловым и А. А. Сазыкиным.

Я. А. Смородинский

[2] Все работы Паули собраны в двух томах «Collected Scientific Papers», by W. Pauli, Inter. Publish., N. Y.— London — Sydney, 1964.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ*

I. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 1. Основные постулаты квантовой теории

Квантовая теория [1] первоначально возникла при попытке дать молекулярно-кинетическую интерпретацию (в духе общих принципов статистической теории теплоты Больцмана и Гиббса) термодинамических свойств излучения — зависимости от частоты и температуры экспериментально полученного распределения интенсивности в спектре излучения черного тела. Занимаясь исследованием этой проблемы, Макс Планк пришел

---

* *Quantentheorie.*— In: Handbuch der Physik, Bd. 23. H. Geiger und K. Scheel (Hrsg.), Berlin, Springer-Verlag, 1926, S. 1—278. (Все ссылки в тексте даны на это первое издание.— *Ред.*).

[1] Монографии и учебники: *N. Bohr.* Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig, 1923 (первоначально эта работа была опубликована в трудах Копенгагенской академии: части I, II — в 1918 г., часть III — в 1923 г.); *N. Bohr.* Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2 Aufl. Braunschweig, 1924 (первоначально опубликовано: Fys. tidsskr., 1914, 12, 97; Z. Phys., 1920, 2, 423; 1922, 9, 1) (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., «Наука», 1970, стр. 152, 247, 318.— *Ред.*); *N. Bohr.* Über den Bau der Atome.—Naturwissenschaften, 1923, 11, 606. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 417.— *Ред.*); *N. Bohr.* Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913—1916. Braunschweig, 1921; *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl. Braunschweig, 1924; *M. Born.* Vorlesungen über Atommechanik. Berlin, 1925; *E. Back, A. Landé.* Zeemanneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. Berlin, 1925; *E. Buchwald.* Das Korrespondenzprinzip. Braunschweig, 1921; *F. Reiche.* Die Quantentheorie. Berlin, 1924.

В «Handbuch der Physik» подробно рассмотрены: статистические приложения квантовой теории в статье А. Смекаля (Bd. 9), связь квантовой теории с химией — в статьях Ф. Панета (Bd. 22) и Г. Г. Гримма (Bd. 24). В обзоре не будут также затрагиваться вопросы, связанные со строением молекул и полосатыми спектрами. Все эти вопросы рассмотрены в статье К. Ф. Герцфельда (Bd. 22). Математические методы аналитической механики, используемые в квантовой теории многократно периодических систем, подробно изложены в статье Э. Фюса (Bd. 5).

В настоящем обзоре работы, опубликованные после 1 сентября 1925 г., отражены неполностью. В частности, остались нерассмотренными важные работы В. Гейзенберга (*W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 33, 879), М. Борна и П. Иордана (*M. Born, P. Jordan.* Z. Phys., 1925, 34, 858), П. А. М. Дирака (*P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1925, A109, 642) и М. Борна, П. Иордана и В. Гейзенберга (*M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1926, 35, 557), которые знаменуют принципиальный успех теории — создание рациональной квантовой механики.

к мысли о необходимости введения гипотезы, означавшей полный разрыв с законами классической механики и электродинамики. Именно гипотеза Планка, сформулированная в 1900 г., послужила отправным пунктом в развитии квантовой теории. В своих рассуждениях Планк использовал классическую модель источника монохроматического света: заряженная частица двигалась вдоль прямой под действием силы притяжения, пропорциональной величине отклонения от некоторого положения равновесия, и совершала гармонические колебания относительно этого положения равновесия с характеристической частотой ω_0 [2]. Планк потребовал, чтобы превращение колебательной энергии в энергию излучения у такого линейного гармонического осциллятора происходило не непрерывно, как в классической теории, а вполне определенными дискретными порциями: количество энергии, которое мог излучать или поглощать планковский осциллятор, должно было удовлетворять соотношению

$$\varepsilon = h\omega_0. \tag{1}$$

Здесь h — новая универсальная постоянная — элементарный квант действия, величину которой ($6{,}55 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*) Планк сумел найти из закона теплового излучения. В первоначальном варианте своей теории, который, как показали последующие эксперименты, оказался единственно верным, Планк ввел еще одну гипотезу; он предположил, что осциллятор вообще может находиться лишь в таких состояниях, в которых его энергия имеет вполне определенное значение, причем допустимые значения энергии отличаются между собой на величину, кратную $h\omega_0$. Отсюда для энергии E_n осциллятора в n-м состоянии справедлива формула

$$E_n = nh\omega_0 + E_0, \tag{2}$$

где E_0 — энергия самого нижнего состояния (относительно величины E_0 см. § 9). Согласно представлениям Планка, испускание и поглощение излучения с частотой ω_0 происходит при переходе осциллятора в соседнее состояние, расположенное соответственно либо ниже, либо выше исходного. Так Планк впервые ввел дискретность в описание явлений природы.

Если первоначально квантовые законы играли сколько-нибудь заметную роль лишь в статистических приложениях молекулярно-кинетической теории, то позднее физики сумели обнаружить многочисленные явления, при изучении которых им удалось не только показать полную непригодность классической теории, но и непосредственно определить значение постоянной Планка h. Первым из таких явлений стал фотоэлектрический эффект — вырывание электронов из металлической пластинки при облучении ее ультрафиолетовым светом или рентгеновским излучением. Согласно основополагающим экспериментальным результатам Ленарда [3], скорость вылетевшего из металла электрона не зависит от интенсивности па-

---

[2] На протяжении этого обзора термин «частота» будет всегда означать «число колебаний в единицу времени». Круговая частота, получающаяся из «обычной» частоты путем умножения последней на 2π, использоваться не будет.

[3] *P. Lenard.* Ann. Phys., 1902, 8, 149.

дающего на пластинку излучения, а определяется исключительно цветом (частотой) излучения. Интенсивность излучения определяет лишь среднее число электронов, высвобождающихся из металла в единицу времени. Эта особенность фотоэффекта непонятна с точки зрения классической волновой теории, согласно которой пространственная плотность энергии излучения должна быть пропорциональна интенсивности света и слишком мала для того, чтобы объяснить высвобождение столь больших порций энергии за столь малые промежутки времени, как это наблюдается у электронов, вылетающих из металла при фотоэффекте.

Эйнштейн [4] устранил эту трудность с помощью развитой Планком теории теплового излучения. Воспользовавшись соотношением (1), Эйнштейн предположил, что энергия излучения распространяется не в форме сферических волн, а передается определенными порциями $\varepsilon = h\nu$ (ν — частота излучения) и всегда остается сконцентрированной в малых областях пространства. Позднее мы еще вернемся к этим представлениям о *световых квантах*. Пока же нас будет интересовать лишь требование Эйнштейна, согласно которому *в каждом элементарном акте «испускания или поглощения света» с определенной частотой* ν *преобразуется лишь порция энергии величиной* $E = h\nu$. Эта гипотеза полностью подтверждена всеми последующими экспериментами. В частности, для фотоэлектрического эффекта справедливо уравнение Эйнштейна

$$eV = h\nu - P, \tag{3}$$

где V — разность потенциалов, необходимая для сообщения свободному электрону экспериментально наблюдаемой скорости; P — работа выхода; e — заряд электрона. Следует подчеркнуть, что V означает разность потенциалов, соответствующую максимальной скорости вылетающих электронов (при выходе электронов из металла их скорость может быть и меньше, так как они могут терять энергию за счет вторичных процессов). Экспериментальное доказательство строго определенной максимальной энергии электронов, испускаемых в результате фотоэлектрического эффекта при облучении металлической пластинки монохроматическим светом, и полное количественное обоснование уравнения Эйнштейна (3) были получены Милликеном [5]. Из результатов Милликена следовало, что квант действия

$$h = 6{,}57\cdot 10^{-27}\ \textit{эрг}\cdot\textit{сек}.$$

Это значение находится в хорошем согласии со значениями h, полученными с помощью других методов.

Для дальнейшего развития квантовой теории решающее значение имели представления о строении атома, развитые на основе экспериментов по прохождению катодных, рентгеновских и α-лучей через вещество. Мно-

---

[4] *A. Einstein*. Ann. Phys., 1905, **17**, 132; 1906, **20**, 199. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., «Наука», 1966, стр. 92 и 128.— *Ред.*).
[5] *R. A. Millikan*. Phys. Rev., 1916, **7**, 18, 355.

гочисленные экспериментальные факты уже давно свидетельствовали о том, что атом должен состоять из положительно и отрицательно заряженных частей; однако было неясно, в какой форме входят в состав атома носители положительного заряда. Ленард [6], анализируя свои опыты по прохождению катодных лучей сквозь вещество, обратил внимание на большую проницаемость отдельных атомов для этих лучей и пришел к выводу, что атомы должны состоять из силовых центров (динамид), размеры которых малы по сравнению с размерами атома, получаемыми из кинетической теории атома. Окончательное решение вопроса удалось найти Резерфорду [7], открывшему *атомное ядро*. Наблюдая случаи отклонений α-частиц на большие углы при прохождении их вблизи отдельного атома, Резерфорд пришел к выводу, что положительный заряд сосредоточен в атомах в области, линейные размеры которой составляют примерно 10^{-12}—10^{-13} *см*, и что именно положительное ядро вызывает отклонение пролетающих α-частиц вследствие кулоновского отталкивания. В ядре сосредоточена почти вся масса ядра: например, в случае водорода масса ядра примерно в 1800 раз больше массы электрона. Если в нейтральном атоме имеется Z электронов с зарядом $-e$ каждый, то заряд ядра, очевидно, должен быть равен $+Ze$. Согласно гипотезе Ван ден Брука [8], заряд ядра равен порядковому номеру элемента в естественной системе химических элементов. Следовательно, заряды ядер H, He, Li... равны соответственно 1, 2, 3, . . . Эта гипотеза находится в хорошем согласии с результатами экспериментов по отклонению α-лучей, а также с интенсивностью рассеяния рентгеновских лучей, позволяющей, по мнению Дж. Томсона, точно оценивать полное число электронов в атоме. Окончательное подтверждение гипотеза Ван ден Брука получила в экспериментах Мозли по наблюдению рентгеновских спектров элементов, обсуждавшихся в «Handbuch der Physik», Bd. 22.

Затем возникла задача вывести физические и химические свойства элементов исходя из представления о ядерном атоме. Полная непригодность классической механики и электродинамики для решения этой задачи очевидна. Действительно, рассмотрим в качестве наиболее простого примера атом водорода, состоящий из ядра и одного электрона, между которыми действует кулоновское притяжение. Во-первых, в классической теории оказывается принципиально невозможным определить размеры атома и объяснить его физические свойства, поскольку размеры орбиты электрона при его движении вокруг ядра зависят лишь от начальных условий, а эти условия в классической теории задаются совершенно произвольно. Во-вторых, согласно классической электродинамике, излучение должно происходить до тех пор, пока электрон не упадет на ядро, в то время как в действительности спектр водорода состоит из резких линий и, кроме того, атом обычно находится в состоянии, в котором вообще не происходит

---

[6] *P. Lenard.* Ann. Phys., 1903, **12**, 714.
[7] *E. Rutherford.* Philos. Mag., 1911, **21**, 669.
[8] *A. van den Broek.* Phys. Z., 1913, **14**, 32.

излучения. Как показал в 1913 г. Нильс Бор [9], резерфордовскую модель атома в принципе можно совместить с наблюдаемыми физическими и химическими свойствами вещества, если ввести гипотезы, служащие естественным обобщением гипотезы, положенной Планком в основу созданной им теории теплового излучения. Бор заложил основы *квантовой теории строения атомов и спектров*, исходя из следующих двух основных постулатов.

I. Вопреки классической электродинамике, требующей непрерывного изменения энергии атомом при излучении, замкнутая система в течение конечного промежутка времени может находиться в *стационарных состояниях* (квантовых состояниях) и обладать в этих состояниях вполне определенными свойствами. Состояния эти устойчивы, что необъяснимо с точки зрения классической механики и проявляется в том, что всякое продолжительное изменение в поведении системы должно состоять в переходе из одного стационарного состояния в другое.

II. Испускание излучения атомом, находящимся в определенном стационарном состоянии с энергией E', связано с возможностью перехода атома в состояние с меньшей энергией E''. Каждому такому переходу соответствует испускание *монохроматического* излучения, частота которого ν в общем случае не совпадает с частотой обращения электронов в атоме, а связана с энергией $E' - E''$, испускаемой в данном процессе, соотношением

$$h\nu = E' - E''. \tag{I}$$

Наоборот, подействовав на атом, находящийся в состоянии с энергией E'', излучением с частотой ν, мы можем перевести его снова в исходное состояние. При этом поглотится энергия $h\nu$.

Поскольку Бор отказался от совпадения периодов обращения электронов в атоме с периодом колебания испускаемого света, ему пришлось использовать равенство (I) как соотношение, позволяющее при заданных значениях энергии стационарных состояний вычислять частоту испущенного света, т. е. как *условие частот*. Этот шаг, означавший существенный прогресс теории Бора по сравнению со старыми квантовотеоретическими представлениями Планка и Эйнштейна, приводил (как будет показано более подробно в § 16) к большим трудностям в теории явлений дисперсии. Эти трудности носили принципиальный характер, и преодолеть их было отнюдь не просто. Действительно, с помощью двух своих фундаментальных постулатов, из которых первый учитывал существование определенных физико-химических свойств элементов, а второй — наличие в спектрах этих элементов резко выраженных линий, боровская теория позволяла объяснить широкий круг экспериментально наблюдаемых фактов, не имевших объяснения с точки зрения классической электродинамики. В частности, условие частот (I) боровская теория позволила считать од-

---

[9] *N. Bohr.* Philos. Mag., 1913, 26, 1, 476, 857. [Abhandlungen über Atombau. Braunschweig, 1921, Abh. I—III]; ср. также Nobelvortrag, Naturwissenschaften, 1923, 11, 606. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 84, 107, 132 и 417.— *Ред.*).

ним из наиболее надежно подтвержденных экспериментом законов природы.

Тем самым получил непосредственное обоснование наиболее общий закон спектроскопии — установленный Ритцем *комбинационный принцип.* Согласно этому принципу частоты ν линий в спектре излучения атома можно представить в виде разности двух величин — так называемых *спектральных термов* — из некоторого характерного для данного спектра набора. Для частот колебаний механических систем такая закономерность, вообще говоря, не выполняется, условие же частот (I) позволяет дать непосредственную и наглядную интерпретацию комбинационного принципа Ритца. Действительно, спектральный терм T можно считать пропорциональным значению энергии атома в стационарных состояниях:

$$E = -hT. \tag{4}$$

Соотношение (4) означает, что аддитивные константы, входившие в выражения для энергии и спектральных термов и оставшиеся вначале произвольными, определенным образом нормированы. Содержащаяся в соотношении (4) нормировка связана с оптическими спектрами излучения при захвате электрона атомным остовом. Эта энергия отвечает состоянию, при котором захватываемый электрон еще полностью свободен и находится в состоянии покоя. Поскольку для отрыва электрона необходимо совершить работу, состояния, в которых электрон связан с атомом, соответствуют более глубоким энергетическим уровням, а энергия таких состояний, как видно из выражения (4), в силу принятого нами соглашения, отрицательна. Как будет показано в двух следующих параграфах, состояния, в которых электрон связан с атомом чрезвычайно слабо, обладают почти одинаковой энергией, поэтому в окрестности нулевого значения энергии (соответствующего полному отрыву электрона от атома) происходит сгущение уровней энергии, отвечающих стационарным состояниям. Если мы рассмотрим спектральные линии, соответствующие переходу атома из различных начальных состояний со все более слабой связью электрона в одно и то же конечное состояние, то серия таких линий в каком-то месте непременно будет сгущаться. Это место, носящее название *границы серии*, соответствует полному отрыву электрона от атома. Спектроскописты условились выбирать нормировку термов оптических спектров так, чтобы термы совпадали с границами серий. Такой выбор нормировки еще раз полностью подтверждает правильность соотношения (4). (Относительно более точного определения понятия спектральной серии и отличия в нормировке термов рентгеновских спектров см. «Handbuch der Physik», Bd. 21.)

Гипотеза о существовании стационарных состояний атома и рассмотренная выше *энергетическая интерпретация спектральных термов*, вытекающая из боровского условия частот (I), позволяют дать наглядную теоретическую интерпретацию всех экспериментальных данных по *возбуждению спектральных линий.*

Прежде чем перейти к более подробному рассмотрению этой интерпретации, заметим, что в отсутствие внешних возмущений отнюдь не все мыс-

лимые переходы между двумя стационарными состояниями будут в действительности сопровождаться излучением. Это обстоятельство, с которым мы уже однажды встречались (при рассмотрении примера с переходами между двумя соседними состояниями гармонического осциллятора), имеет существенное значение при анализе возбужденных состояний атома, и позднее мы еще вернемся к его теоретической интерпретации. Именно это обстоятельство обусловливает возможность возникновения так называемых *метастабильных* состояний. Время жизни таких состояний может быть чрезвычайно большим, поскольку, несмотря на то что они обладают большей энергией, чем основное состояние, переход с излучением из них в состояние с меньшей энергией невозможен. Известны многочисленные примеры метастабильных состояний атомов различных химических элементов. Первым известным примером такого рода стало исследованное Дж. Франком и Ф. Райхе [10] метастабильное состояние атома гелия.

Перейдем теперь к рассмотрению возбуждения спектральных линий при поглощении. Прежде всего необходимо заметить, что при не слишком высоких температурах и в отсутствие сильных внешних воздействий все атомы любого химического элемента находятся в стабильном состоянии с наименьшей энергией — так называемом основном состоянии. Поэтому в спектрах поглощения могут появиться лишь те линии, которые соответствуют переходу из основного состояния в состояние с более высокой энергией (такие состояния называются возбужденными), но отнюдь не те, которые встречаются в спектрах излучения, возникающего при электрическом разряде, и соответствуют переходам между двумя различными возбужденными состояниями. Ситуация особенно проста, если при испускании излучения переход из некоторого возбужденного состояния может происходить лишь в основное. В самом деле, предположим, что на атом падает монохроматическое излучение с частотой, в точности соответствующей переходу из основного состояния в интересующее нас возбужденное состояние. Если при переходе в возбужденное состояние атомы не сталкиваются между собой и взаимодействием между атомами можно пренебречь, то вся поглощенная энергия затем будет снова испущена в виде монохроматического излучения с частотой, равной частоте падающего излучения, и атомы вещества снова перейдут в основное состояние. Таким образом, в данном случае воздействие атома на излучение состоит просто в резко выраженном селективном рассеянии падающего излучения. По аналогии с родственными явлениями в акустике и классическим описанием происходящих при таком рассеянии процессов с помощью вынужденных колебаний гармонических осцилляторов (резонаторов) это явление было названо *резонансным излучением*. Если давление газа достаточно высоко и при переходе атома в возбужденное состояние он успевает столкнуться с большим числом других атомов того же газа или примеси, то в результате одного из таких столкновений атом может снова перейти в основное состояние, а высвобождающаяся при этом энергия перейдет не в энергию излучения,

[10] *J. Frank, F. Reiche.* Z. Phys., 1920, 1, 154.

а в энергию поступательного движения сталкивающихся атомов (и в конечном счете после целого ряда столкновений — в тепло). Именно в результате таких столкновений второго рода (в отличие от столкновений первого рода) атом переходит в возбужденное состояние, а энергия сталкивающихся частиц уменьшается на соответствующую величину (см. ниже). Таким образом, столкновения второго рода следует считать причиной, обусловливающей испускание резонансного излучения. Уменьшая давление газа и отмечая момент, когда начинается резонансное излучение, можно оценивать продолжительность пребывания атома в возбужденном состоянии (среднее время жизни этого состояния) при отсутствии внешних возмущений.

Рассмотрим теперь линию в спектре поглощения, соответствующую переходу из основного состояния (обозначим его индексом 1) в некоторое более высокое состояние 2, из которого в свою очередь возможны переходы с излучением в другие состояния 3, 4, . . . В этом случае при поглощении монохроматического излучения с частотой ν_{21} в испускаемом (флуоресцентном) излучении появится не только частота ν_{21}, но и частоты ν_{23}, ν_{24}, . . ., а также частоты, соответствующие переходам из состояний 3, 4, . . . в другие состояния. Экспериментально этот случай наблюдал Стрэтт в опытах с парами натрия [11]. Если принять во внимание, что состояние 1, по предположению, обладает наименьшей энергией по сравнению со всеми остальными состояниями атома, то нетрудно понять, что энергетические уровни, отвечающие состояниям 3,4, . . ., должны лежать между энергетическими уровнями состояний 1 и 2. Отсюда в силу условия частот следует, что частоты ν_{23}, ν_{24}, . . ., ν_{3x}, . . . флуоресцентного излучения должны быть меньше частоты ν_{21} падающего излучения. В этом и состоит общее правило, сформулированное Стоксом для флуоресценции. При интерпретации правила Стокса с помощью боровского условия частот предполагается, что на атом не действуют никакие внешние возмущения, между атомами не происходят соударения и нет никаких других источников энергии, кроме энергии падающего излучения. Нарушение любого из этих предположений может привести к тому, что правило Стокса перестанет быть верным.

Другой интересный случай оптического возбуждения был обнаружен Фюхтбауэром [12] в эксперименте с парами ртути. Если на атомы вещества одновременно падают монохроматическое излучение с частотой ν_{21}, соответствующей поглощательному переходу из основного состояния 1, и монохроматическое излучение с частотой ν_{32}, то последнее может заметно

---

[11] *R. S. Strutt.* Proc. Roy. Soc. London, 1920, A96, 272. Ср. также *N. Bohr.* Z. Phys., 1920, 2, 423; Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2 Aufl. Braunschweig, 1924, 2 Aufsatz. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 247.— *Ред.*). В эксперименте Стрэтта нарисованная здесь схематическая ситуация реализовалась не совсем точно, поскольку заметную роль играли столкновения второго рода.

[12] *C. Füchtbauer.* Phys. Z., 1920, 21, 635. Позднее эксперимент Фюхтбауэра был повторен и расширен Вудом (*R. W. Wood.* Proc. Roy. Soc. London, 1924. A106, 679)

поглощаться, поскольку при поглощении излучения с частотой ν_{21} атом переходит в возбужденное состояние 2. В спектре испускания будут присутствовать все линии ν_{32}, ν_{34}, ν_{3x}, . . ., которые возникают при переходах из состояния 3 (за один шаг или в результате многоступенчатого процесса). Если же на атомы падает лишь излучение с частотой ν_{32}, а излучение с частотой ν_{21} отсутствует, то явление исчезает, как и следует ожидать, исходя из схемы уровней.

Спектр поглощения состоит не только из дискретных линий, образующих серии, но и из сплошного спектра поглощения, примыкающего к границе серии со стороны коротких волн [13]. Теоретическая интерпретация сплошного спектра состоит в следующем. Считается, что электрон в конечном состоянии полностью отделен от атома и обладает еще некоторым запасом кинетической энергии. В этом смысле можно сказать, что непрерывный спектр образован совокупностью всевозможных состояний свободного электрона, которая, в отличие от дискретного набора стационарных состояний атома, непрерывна. Тем не менее излучение, соответствующее каждому элементарному процессу, и в этом случае остается монохроматическим, а его частота ν удовлетворяет условию частот (I). Очевидно, что рассматриваемое нами явление несущественно отличается от уже упоминавшегося ранее фотоэлектрического эффекта, и действительно, как нетрудно видеть, уравнение Эйнштейна (3) для фотоэлектрического эффекта содержится в условии частот Бора (I) в качестве частного случая.

Еще более прямое подтверждение условия частот (I) и энергетической природы спектроскопических термов дали эксперименты по возбуждению спектральных линий электронным ударом. Как показали впервые в опытах с парами ртути Франк и Герц, возбуждение резонансной линии с частотой ν происходит лишь в том случае, если свободные электроны успевают пройти разность потенциалов V, определяемую из соотношения

$$eV = h\nu. \tag{5}$$

При меньшей энергии электроны упруго отражаются от атомов, образующих пары металла, и возбуждения линии не происходит. Такое поведение электронов полностью противоречит законам классической механики, поскольку те допускают передачу сколь угодно малых количеств энергии от электронов атомам. Однако результаты проведенных экспериментов находятся в полном согласии с первым фундаментальным постулатом теории Бора. Существование и стабильность стационарных состояний делают почти очевидным, во-первых, непригодность в общем случае классической механики для описания столкновений атомных систем (даже если не учитывать процессов излучения) и, во-вторых, то обстоятельство, что до столкновения и после него атомные системы должны находиться в стационарных состояниях [14]. Отсюда следует, что электрон может возбудить атом

---

[13] *R. W. Wood.* Philos. Mag., 1909, 18, 530; Phys. Optics, 1911, 513; *J. Holtsmark.* Phys. Z., 1919, 20, 88; *G. R. Harrison.* Phys. Rev., 1924, 24, 466.

[14] *N. Bohr.* Abhandlungen über Atombau, Abh. I, 1921, S. 19.

лишь в том случае, если его энергия больше разности $E' - E''$ между энергиями основного и соответствующего возбужденного состояния. Как показали дальнейшие эксперименты, при столкновении, приводящем к возбуждению атома, электрон затрачивает именно указанное количество энергии и сохраняет энергию, равную разности между энергией до столкновения и энергией возбуждения. Согласно старым результатам Рау [15] и новым, значительно более точным результатам Герца [16], при потенциале возбуждения, определяемом квантовым соотношением (5), появляются также и более высокие серии линий. Кроме того, при потенциале, который получается в результате подстановки в соотношение (5) спектрального терма T, соответствующего основному состоянию, происходит ионизация [17].

Итак, мы видим, что любое истолкование экспериментальных фактов, относящихся к возбуждению спектральных линий, основанное на каких-либо иных принципах, кроме основных постулатов Бора, практически полностью исключается. К этому следует также добавить, что теория Бора, по выражению Планка, устранила границу, разделявшую физику и химию, поскольку различные стационарные состояния атома можно рассматривать как различные модификации одного и того же химического вещества, а возбуждение или ионизацию атомов при соударениях их с электроном — как простейший пример химической реакции. В § 31 мы покажем более подробно, как в теории Бора теоретическая интерпретация химических свойств элементов дается вместе с интерпретацией их спектральных свойств.

§ 2. Тепловое равновесие между атомами и излучением. Вывод закона излучения Планка, предложенный Эйнштейном

Следствия из законов, которым подчиняются переходы атомов и молекул из одного стационарного состояния в другое (совершаются ли эти переходы в результате столкновения частиц или под действием излучения), должны находиться в согласии с общими следствиями из статистической теории теплоты. В частности, в замкнутой, состоящей из большого числа атомов системе должно устанавливаться вполне определенное распределение атомов по стационарным состояниям, соответствующее тепловому равновесию. Из термодинамики известно, что две модификации вещества, обладающие одинаковым химическим составом (и, следовательно, состоящие из одинакового числа атомов), находятся в равновесии друг с другом лишь в том случае, если доли $w_1 = N_1/N$ и $w_2 = N_2/N$ соответствующих сортов

---

[15] *H. Rau.* Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. Würzburg, 1914, S. 20.

[16] *G. Hertz.* Z. Phys., 1924, 22, 18.

[17] Мы упоминаем все эти явления лишь кратко, не останавливаясь на детальном строении соответствующих спектров, поскольку нас интересует лишь принципиальное обоснование фундаментальных постулатов. Возбуждение спектральных линий при поглощении и при электронном ударе будет подробно рассматриваться в «Handbuch der Physik», Bd. 23, S. 477.

атомов от общего числа атомов $N = N_1 + N_2$ определяются соотношениями

$$w_1 = Cg_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad w_2 = Cg_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Здесь T — абсолютная температура, E_1 и E_2 — энергии обеих модификаций, g_1 и g_2 — константы, характеризующие каждую из модификаций вещества в отдельности. Множитель C определяется из условия $\sum w_n = w_1 + w_2 = 1$. Поскольку между двумя стационарными состояниями атома и двумя модификациями химического вещества нет никакого принципиального различия, мы с необходимостью заключаем, что в случае теплового равновесия распределение атомов по различным стационарным состояниям определяется выражением

$$w_n = Cg_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{6}$$

где множитель C находится из условия $\sum w_n = 1$, а g_n означает характерную константу n-го стационарного состояния, которая называется *статистическим весом*, или *априорной вероятностью*, этого состояния. Теоретический вывод значения статистического веса был бы возможен лишь в том случае, если бы механизм процессов перехода между атомами был бы полностью известен. При современном уровне наших знаний нам приходится довольствоваться лишь выбором наиболее простого выражения для статистического веса, согласующегося с классической теорией. К этому вопросу мы еще вернемся в § 8. Здесь же следует подчеркнуть, что распределение (6) представляет собой естественное обобщение распределения Максвелла — Больцмана в кинетической теории газов [18].

Далее необходимо потребовать, чтобы *в состоянии теплового равновесия наряду с любым элементарным процессом, переводящим атом из одного состояния в другое, происходил обратный процесс, переводящий атом из конечного (для первого процесса) состояния в начальное, причем оба процесса — прямой и обратный происходили одинаково часто*. Следуя Клейну и Росселанду [19], рассмотрим в качестве примера возбуждение атома электронным ударом. Пусть E_1 — энергия атома в основном, E_2 — в возбужденном состоянии, а $\varepsilon > E_2 - E_1$ — энергия налетающего электрона. Тогда

$$\varepsilon' = \varepsilon - (E_2 - E_1) \tag{7}$$

— энергия электрона после столкновения с атомом. При тепловом равновесии существует определенная вероятность того, что электрон с энергией ε при соударении с атомом переведет его из основного состояния 1 в возбужденное состояние 2. Обозначим эту вероятность $S_{12}(\varepsilon)$. Если

---

[18] Ср. *A. Einstein*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1914, 16, 820. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 328.— *Ред.*).

[19] *O. Klein*, *S. Rosseland*. Z. Phys., 1921, 4, 46.

$n(\varepsilon)d\varepsilon$ — число электронов с кинетической энергией, заключенной в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, а $N_n = Nw_n$ — число атомов, находящихся в n-м состоянии, то число интересующих нас процессов, происходящих за интервал времени dt, дается выражением

$$dZ_{12} = S_{12}(\varepsilon)N_1 n(\varepsilon)d\varepsilon dt. \tag{8}$$

Наряду со столкновениями электронов с атомами, переводящими атомы из основного состояния 1 в возбужденное состояние 2, должны существовать обратные процессы. Обратный процесс заключается в том, что электрон с энергией ε' (точнее, с энергией, заключенной между ε' и $\varepsilon' + d\varepsilon'$) сталкивается с атомом, находящимся в возбужденном состоянии 2, вследствие чего атом переходит в основное состояние, а электрон, пополнив свой запас энергии на величину $E_2 - E_1$, продолжает свой путь [энергия электрона после столкновения равна $\varepsilon = \varepsilon' + (E_2 - E_1)$]. На основе этих соображений Клейн и Росселанд пришли к выводу о существовании процессов, названных ими столкновениями второго рода по аналогии со столкновениями второго рода, о которых уже говорилось при рассмотрении резонансного излучения. Если $S_{21}(\varepsilon')$ — вероятность обратного процесса, то число таких процессов dZ_{21}, происходящих за бесконечно малый промежуток времени dt, определяется выражением

$$dZ_{21} = S_{21}(\varepsilon')N_2 n(\varepsilon')d\varepsilon' dt, \tag{8'}$$

аналогичным выражению (8). При тепловом равновесии число прямых (dZ_{12}) и обратных (dZ_{21}) процессов, происходящих за один и тот же промежуток времени dt, должно быть одинаковым. Подставив вместо величин $N_1 = Nw_1$ и $N_2 = Nw_2$ их значения из распределения (6), а вместо числа электронов $n(\varepsilon)d\varepsilon$ — максвелловское распределение скоростей, которое можно представить в виде

$$n(\varepsilon)\,d\varepsilon = Ce^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon, \tag{9}$$

получим условие

$$S_{12}(\varepsilon)\sqrt{\varepsilon}\,g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\varepsilon = S_{21}(\varepsilon')\sqrt{\varepsilon'}\,g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}}d\varepsilon'.$$

Воспользуемся теперь законом сохранения энергии и применим его к нашему процессу в форме соотношения (7). Экспоненциальные множители, стоящие в правой и левой частях последнего равенства, сократятся. Кроме того, дифференциалы энергии $d\varepsilon$ и $d\varepsilon'$ также можно опустить, поскольку из равенств (7) следует, что при фиксированных значениях E_1 и E_2 для взаимно-обратных процессов выполняется равенство $d\varepsilon = d\varepsilon'$. В результате получаем

$$g_1 S_{12}(\varepsilon)\sqrt{\varepsilon} = g_2 S_{21}(\varepsilon')\sqrt{\varepsilon'} \qquad (\varepsilon > E_2 - E_1). \tag{10}$$

Те же соображения без труда переносятся и на случай ионизации атома при столкновении. Их можно рассматривать как частный случай общего

положения, состоящего в том, что рассмотрение теплового равновесия позволяет *связать вероятности прямого и обратного элементарных процессов*; при этом никаких сведений относительно механизмов протекания процессов не требуется. Детальное знание механизмов таких процессов необходимо лишь при определении вероятности самих процессов. Как показал в своей основополагающей работе Эйнштейн [20], эта точка зрения оказывается полезной и при рассмотрении проблемы теплового равновесия между атомами и излучением.

В этой проблеме речь идет прежде всего о введении общих гипотез относительно числа процессов перехода, происходящих в единицу времени и соответствующих испусканию и поглощению излучения. Спонтанные процессы, сопровождающие испускание кванта $h\nu$, Эйнштейн предложил описывать с помощью статистического закона, аналогичного закону радиоактивного распада. Если атом находится в возбужденном состоянии n, то за элементарный интервал времени dt испускание кванта $h\nu$ может произойти с вероятностью

$$dW_m^n = A_m^n\, dt. \tag{11}$$

Константа A_m^n — вероятность спонтанного перехода характерна для данного перехода. Если в n-м возбужденном состоянии находится большое число (N) атомов, то согласно формуле (11) в единицу времени NA_m^n атомов перейдут в состояние m. Поскольку в каждом элементарном процессе испускается энергия $h\nu$, имеем:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_m^n, \quad \frac{dE}{dt} = -N_n A_m^n h\nu. \tag{11'}$$

В этих уравнениях учтена лишь убыль возбужденных атомов за счет переходов в некоторое, вполне определенное состояние m с меньшей энергией. Если других переходов с излучением из состояния n нет, то из уравнения (11′) так же, как и в случае радиоактивного распада, следует экспоненциальный закон

$$N_n = (N_n)_0 e^{-A_m^n t}. \tag{12}$$

Таким образом, величину $1/A_m^n$ можно считать средней продолжительностью пребывания атома в n-м возбужденном состоянии, или, что то же, средним временем жизни этого состояния. Если же из состояния n возможны переходы в несколько состояний m, то среднее время жизни T_n состояния n согласно формуле (11) определяется из соотношения

$$\frac{1}{T_n} = \sum_m A_m^n. \tag{13}$$

Для безызлучательного основного состояния время жизни, очевидно, бесконечно велико; для возбужденных стационарных состояний, встречающихся в оптических спектрах, время жизни, как будет показано

[20] *A. Einstein.* Phys. Z., 1917, 18, 121. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 393.—*Ред.*).

в § 13, составляет величину порядка 10^{-8} *сек*, но может существенно меняться от случая к случаю.

Закон Эйнштейна (11) определяет усредненное поведение большого числа атомов, но ничего не говорит о том, когда должен произойти переход отдельного возбужденного атома из одного состояния в другое. Согласно существующим ныне представлениям, момент перехода отдельного атома из одного состояния в другое определяется исключительно случаем. Вопрос о том, следует ли усматривать в этом принципиальный отказ от причинного описания природы или лишь вре́менное несовершенство достигнутых к настоящему времени теоретических представлений, обсуждался неоднократно, но так и остался нерешенным. Как бы то ни было, необходимо подчеркнуть, что возбужденные атомы, которые переходят в состояние с меньшей энергией через совершенно различные промежутки времени после возбуждения, отнюдь не следует считать тождественными. Более того, как будет показано в § 13, именно различие в протекании процессов перехода из одного состояния в другое приводит к появлению небольшой неточности в определении квантовых состояний.

Другим принципиально важным вопросом является вопрос о более детальных свойствах переходов и прежде всего об их продолжительности. Следует сразу же сказать, что все предпринятые до сих пор попытки ввести непосредственно в теорию какие-либо гипотезы относительно протекания переходов оказывались бесплодными. Теория теплового равновесия так же, как и теория явлений, возникающих при затухании каналовых лучей (см. § 13), лишь тогда приводит к простым и наглядным представлениям, когда продолжительность этих процессов очень мала по сравнению со средним временем жизни возбужденного состояния атома. В своих рассуждениях мы будем поэтому считать, что во время пребывания атома в возбужденном состоянии он обладает некоторыми свойствами (например, электрическим и магнитным моментами, энергией, способностью отклоняться во внешних полях) и что в строго определенные моменты времени эти свойства изменяются дискретным образом [21]. Предел точности, с которой могут быть определены эти моменты времени, по-видимому, совпадает по порядку величины с периодами колебаний излучения, испускаемого в рассматриваемом процессе; что-либо более точно об этом неизвестно. Очевидно, обычным пространственно-временны́м представлениям чужды дискретные изменения физических свойств, происходящие при переходах атомов из одного состояния в другое, и поэтому описание переходов с помощью традиционных понятий лишено физического смысла.

Рассмотрим теперь, как протекает процесс поглощения при наличии внешнего излучения. Пусть ρ_ν — спектральная плотность энергии этого излучения с частотой ν, соответствующей линии поглощения при переходе

---

[21] Не исключено, что подобное предположение допускает экспериментальную проверку в опыте по отклонению молекулярных пучков в электрическом поле, когда возбуждение молекул достигается их облучением инфракрасным светом.

из состояния m в более высокое состояние n; тогда число переходов атома в состояние m, происходящих за время dt под действием внешнего излучения, можно положить равным

$$dW_n^m = B_n^m \rho_\nu dt. \quad (14)$$

(При этом предполагается, что в пределах очень узкой окрестности интересующей нас линии поглощения спектральную плотность энергии можно считать постоянной.) Для эйнштейновской теории характерно, что, помимо индуцированных внешним излучением процессов поглощения, в ней с необходимостью учитываются и индуцированные процессы испускания излучения атомами, перешедшими в состояние n. Число таких процессов, происходящих за время dt, определяется выражением

$$dW_m^n = B_m^n \rho_\nu dt. \quad (15)$$

Без учета этих последних процессов теория приводила бы к закону излучения Вина, а не Планка. Физическое обоснование принятой в теории Эйнштейна гипотезы о характере протекания индуцированных внешним излучением процессов испускания проводится следующим образом. Рассмотрим гармонический осциллятор, на который падает монохроматическое излучение с частотой, близкой к частоте его собственных колебаний. Согласно классической теории, в зависимости от разности фаз падающей волны и невозмущенного колебания осциллятора его энергия либо возрастает, либо убывает за счет энергии излучения. Аналогичное утверждение справедливо и для многократно периодических атомных систем (см. § 6). Далее надлежит потребовать, чтобы при процессах перехода в области сильно возбужденных состояний (где разность между энергетическими уровнями мала по сравнению со значениями энергии, отвечающими каждому уровню, и дискретный набор состояний с успехом можно заменить континуумом состояний) вытекающие из квантовой теории статистические результаты асимптотически совпадали с результатами классической теории. Позднее (в § 9) мы еще вернемся к этому весьма общему принципу и обсудим его подробнее. В рассматриваемом случае этот принцип вынуждает нас принять гипотезу, согласно которой вызванные внешним излучением переходы и в квантовой теории могут происходить в *обоих* направлениях. Как будет показано позднее (в § 9) [22], выведенные

[22] Исходя из одного лишь условия теплового равновесия, можно вывести заключения о характере изменения полной вероятности переходов в направлении $n \to m$ и в направлении $m \to n$. Поэтому Орнштейн и Бургер (*L. S. Ornstein*, *H. C. Burger*. Z. Phys., 1924, **21**, 358), а также Бозе (*S. N. Bose*. Z. Phys., 1924, **27**, 384) предположили, что индуцированные внешним излучением переходы с излучением вообще не происходят, переходы с поглощением происходят с частотой $B_n^m \rho_\nu \dfrac{A_m^n}{A_m^n + B_m^n \rho_\nu}$ вместо $B_n^m \rho_\nu$. Однако мы вынуждены отклонить эту гипотезу, поскольку после предельного перехода она не приводит к соотношениям, требуемым классической теорией. [Ср. также замечание Эйнштейна к цитированной выше работе Бозе. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собр. научн. трудов, т. 3. М., 1966, стр. 479.— *Ред.*)].

Эйнштейном соотношения между вероятностями перехода A_m^n, B_m^n и B_n^m в рассматриваемом нами пределе находятся в соответствии с соотношениями, вытекающими из классической теории.

Итак, для теплового равновесия мы должны ввести условие, которое гласит: при распределении (6) атомов по стационарным состояниям и при черном излучении должно происходить столько же переходов в направлении $m \to n$, сколько и в направлении $n \to m$:

$$N_m dW_n^m = N_n dW_m^n.$$

Подставив вместо N_n и N_m распределения (6), вместо dW_n^m — выражение (14) и вместо dW_m^n — сумму выражений (10) и (15), получим

$$g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} B_n^m \rho_\nu = g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} (A_m^n + B_m^n \rho_\nu),$$

откуда с учетом условия частот (I)

$$E_n - E_m = h\nu$$

следует

$$\rho_\nu = \frac{A_m^n / B_m^n}{\frac{g_m B_n^m}{g_n B_m^n} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Поскольку в пределе при $h\nu \ll kT$ должен выполняться закон Рэлея — Джинса

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} kT,$$

а в общем случае — закон смещения Вина

$$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

получаем:

$$g_m B_n^m = g_n B_m^n, \tag{16}$$

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{g_n A_m^n}{g_m B_n^m} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \tag{17}$$

а также закон излучения Планка

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{18}$$

Соотношения (16) и (17) позволяют свести определение коэффициентов B_n^m и B_m^n к определению A_m^n.

Следует заметить, что для проводимых нами рассуждений *дискретность* стационарных состояний несущественна и весь анализ без труда переносится, например, на случай ионизации за счет поглощения излучения [23], когда состояния свободного электрона образуют континуум. Однако существенно, что передача энергии, отдаваемой или поглощаемой атомом при испускании или поглощении, происходит конечными порциями, кратными $h\nu$.

§ 3. Учет поступательного движения атома. Направленное излучение

В случае теплового равновесия следует требовать не только то, чтобы распределение (6) атомов по различным квантовым состояниям оставалось стационарным под действием планковского поля излучения (18), но и то, чтобы максвелловское распределение скоростей поступательного движения атомов (или молекул) находилось в равновесии с черным излучением. Уже в классической теории атомы, находящиеся в поле излучения, приобретают дополнительную энергию и импульс под действием давления радиации. Возникает вопрос: каким закономерностям подчиняется передача импульса в квантовой теории? Одно из условий, которым должны удовлетворять закономерности передачи импульса атому со стороны поля излучения, можно получить, рассматривая тепловое равновесие. Исходя из этого, Эйнштейн и стремился как можно ближе следовать классической формуле давления излучения.

Согласно классической теории, цуг плоских волн с энергией E обладает импульсом E/c. Следовательно, если такой цуг падает на гармонический осциллятор (или на какую-нибудь более сложную механическую систему) и при этом энергия E отбирается у падающего пучка и рассеивается во все стороны, то поле излучения в целом теряет импульс, равный E/c. Осциллятор испытывает действие силы, совпадающей по направлению с падающим излучением, которая и передает ему импульс, в точности равный величине E/c. Если осциллятор находится в поле излучения, в котором пересекаются пучки различных направлений, то полный импульс, переданный осциллятору полем излучения, в классической теории можно вычислить как (векторную) сумму импульсов, переданных каждым из пучков в отдельности. В частности, если поле излучения изотропно, то действия отдельных пучков после усреднения взаимно уничтожаются; однако в анизотропном поле излучения равнодействующая переданных осциллятору импульсов, вообще говоря, отлична от нуля.

Чтобы сохранить в квантовой теории классическую зависимость между поглощенной (рассеянной) энергией и передаваемым импульсом при за-

---

[23] *H. A. Kramers.* Philos. Mag., 1923, **46**, 836; *R. Becker.* Z. Phys., 1923, **18**, 325; *E. A. Milne.* Philos. Mag., 1924, **47**, 209. Весьма общий случай рассмотрен Дираком (*P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1924, **A106**, 581).

данном распределении интенсивности падающего излучения по направлениям, Эйнштейн прежде всего предположил, что в индуцированных процессах поглощения атому передается импульс $h\nu/c$ в направлении падающего излучения, а в индуцированных процессах испускания — импульс $h\nu/c$ в противоположном направлении; при этом в последнем случае испущенная энергия $h\nu$ переходит в энергию падающего пучка. Если на атом действует одновременно несколько пучков, то энергия и импульс за один раз могут передаваться лишь от одного из этих пучков.

Затем Эйнштейн рассмотрел тепловое равновесие между энергией поступательного движения атома и излучением. При этом он воспользовался методом, восходящим к теории броуновского движения. Изменение импульса атома за время τ под действием поля излучения можно рассматривать как сумму двух слагаемых. Первое, $Pv\tau$, носит систематический характер и показывает, насколько уменьшится за время τ импульс атома под действием силы трения, величина которой (Pv) пропорциональна скорости атома, а направление — противоположно направлению его скорости. Второе носит случайный характер и представляет собой изменение Δ импульса, обусловленное флуктуациями энергии излучения. Среднее значение величины Δ равно нулю, но среднее значение ее квадрата $\overline{\Delta^2}$ линейно зависит от величины рассматриваемого промежутка времени τ. Условие равновесия означает, что

$$\overline{(Mv_x - Pv_x\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv_x)^2},$$

или

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2P\overline{Mv_x^2},$$

где M — масса частицы. Для простоты мы рассматриваем лишь проекцию движения на некоторое направление x. Поскольку при тепловом равновесии вследствие максвелловского распределения скоростей должно выполняться соотношение

$$\frac{1}{2}\overline{Mv_x^2} = \frac{1}{2}kT,$$

условие равновесия имеет вид

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2PkT. \tag{19}$$

Величину Pv силы трения можно вычислить с помощью сформулированных выше гипотез относительно индуцированных процессов. В самом деле, возникновение силы трения обусловлено тем, что поле излучения, рассматриваемое из движущейся вместе с атомом системы координат, перестает быть изотропным и, таким образом, равнодействующая приложенных к атому сил давления излучения становится отличной от нуля. При известном P условие (19) вместе с законом излучения Планка приводит к соотношению, которому должен удовлетворять средний квад-

рат флуктуации импульса атома, находящегося в поле излучения [24]. Оказывается, что это соотношение, при выводе которого существенно использовались принятые выше гипотезы о характере протекания процессов, вызванных внешним излучением, справедливо лишь в том случае, если эти процессы *сопровождаются спонтанными процессами испускания с импульсом отдачи* $h\nu/c$, *причем испускание излучения происходит в «случайном» направлении.*

Такой результат, разумеется, полностью противоречит классическому представлению об испускании сферической волны, при котором, разумеется, никакой передачи импульса произойти не может. С другой стороны, отказ от представления о сферической волне вряд ли следует считать желательным, поскольку оно позволяет чрезвычайно просто объяснить наблюдаемую во многих оптических явлениях, особенно в явлениях, связанных с дисперсией, когерентность излучения, испускаемого атомом в различных направлениях. Поэтому неоднократно предпринимались попытки противопоставить выводам Эйнштейна некие процессы направленного излучения. В этой связи следует упомянуть подробное исследование Иордана [25], который показал, что из одного лишь анализа теплового равновесия, изменив сделанные Эйнштейном предположения о процессах поглощения, еще нельзя прийти к заключению о возможности направленного излучения. Однако используемое Иорданом выражение для коэффициента поглощения не позволяет получить классическое выражение для давления излучения, которое испытывает атом в неизотропном поле излучения (таким образом, величина силы трения Pv в работе Иордана отлична от величины силы трения в теории Эйнштейна). По-видимому, это свидетельствует о том, что принятые Иорданом гипотезы не имеют физического смысла. Наоборот, если сохранить классическую зависимость между поглощенной (рассеянной) энергией и давлением излучения при произвольно заданной зависимости интенсивности падающего излучения от направления, то каждый элементарный процесс, сопровождающийся изменением энергии на величину $h\nu$, приводит к одновременному изменению импульса на величину $h\nu/c$ [26]. Несмотря на то что подобный результат находится в явном противоречии с волновой теорией света, которая также далека от полной ясности (ср. § 15), в настоящее время вряд ли можно сомневаться в существовании отдачи в элементарных процессах поглощения и испускания. Прямым доказательством существования отдачи при рассеянии излучения служит эффект Комптона, разбору которого мы посвятим следующий параграф.

---

[24] С другой стороны, как показали Эйнштейн и Хопф [*A. Einstein, L. Hopf.* Ann. Phys., 1910, 33, 1105. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 205.— *Ред.*)], вычисление квадрата флуктуации Δ^2 по классической теории приводит к закону излучения Рэлея—Джинса.

[25] *P. Jordan.* Z. Phys., 1924, 30, 297.

[26] В этой связи см. *A. Einstein.* Z. Phys., 1925, 31, 784. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 512.— *Ред.*).

Здесь же приведем еще один теоретический аргумент, подтверждающий существование направленного излучения. Речь идет о связи условия частот (I) с эффектом Доплера. В самом деле, если бы в элементарном процессе испускания энергия одновременно излучалась бы по различным направлениям, то вследствие эффекта Доплера этот элентарный процесс при рассмотрении из некой движущейся системы координат уже не был бы монохроматическим. В то же время универсальный характер боровского условия частот наводит на мысль о том, что все процессы испускания всегда следует считать монохроматическими и что само условие частот во всех движущихся системах координат имеет один и тот же вид $E = h\nu$, где E—испущенная энергия, а ν — частота излучения. Отсюда следует, что излучение с необходимостью должно быть направленным и атом, отдавая энергию E, одновременно должен передавать полю излучения импульс $G = E/c$, поскольку именно такая зависимость между энергией и импульсом необходима и достаточна для того, чтобы при переходе к движущейся системе координат энергия E испущенного излучения преобразовывалась так же, как его частота ν. И обратно, приняв гипотезу о направленном излучении и опираясь на условие частот и законы сохранения энергии и импульса, нетрудно получить правильную картину эффекта Доплера [27].

Покажем теперь, что и при учете эффекта Доплера условие частот, законы сохранения энергии и импульса и эйнштейновская гипотеза о направленном испускании и поглощении, в которой содержится соотношение $|\mathfrak{G}| = E/c$ между испущенной или поглощенной энергией и импульсом, позволяют сделать вывод о статистическом равновесии любых атомов с максвелловским распределением скоростей, находящихся в планковском поле излучения, причем температура в формуле Планка и в максвелловском распределении одна и та же. Элементарный процесс испускания мы характеризуем импульсом $\mathfrak{G}$, которым атом обладал до испускания, и направлением испущенного кванта, лежащим в пространственном угле $d\Omega$. Компоненты импульса $\mathfrak{G}$ заключены между G_x, G_y, G_z и $G_x + dG_x$, $G_y + dG_y$, $G_z + dG_z$. Этими данными в силу сделанных нами предположений однозначно определяются энергия и импульс атома после испускания. Аналогично, процесс поглощения мы характеризуем импульсом $\mathfrak{G}_1$, которым обладал атом до поглощения, с компонентами, заключенными между $\mathfrak{G}_1$ и $\mathfrak{G}_1 + d\mathfrak{G}_1$, и направлением падающего на атом кванта, заключенным в пространственном угле $d\Omega_1$. Далее нам необходимо учесть, что прямой и обратный процессы должны происходить одинаково часто. В нашем случае взаимно-обратные процессы состоят в следующем. Если ($\mathfrak{G}$, E) означают импульс и энергию атома до процесса, а ($\mathfrak{G}_1$, E_1)— после процесса и в результате процесса испускается

[27] Впервые эффект Доплера был подробно рассмотрен Шредингером (*E. Schrödinger*. Phys. Z., 1922, 23, 301). Ср. также *A. Sommerfeld*. Atombau und Spektrallinien. 4 Aufl. Braunschweig, 1924. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.— *Ред.*).

квант в некотором направлении, то при обратном процессе атом поглощает квант, налетающий с того же направления, и энергия и импульс атома до процесса равны ($\mathfrak{G}_1$, E_1), а после — ($\mathfrak{G}$, E). Для прямого и обратного процессов, очевидно, справедливо равенство

$$d\Omega = d\Omega_1. \tag{20}$$

Из законов сохранения энергии и импульса для таких процессов с помощью элементарных выкладок нетрудно получить соотношение, выполняющееся для направленного излучения:

$$\frac{1}{E} dG_x dG_y dG_z = \frac{1}{E_1} dG_{1x} dG_{1y} dG_{1z}. \tag{21}$$

Нулевая энергия при этом нормирована так, чтобы выполнялось соотношение: «энергия равна массе, умноженной на квадрат скорости света» (подразумевается, что кинетическая энергия включена и в E, и в E_1).

Обозначим число процессов испускания рассматриваемого нами типа, происходящих за время dt, через

$$dW_m^n = (A_m^n + B_m^n \rho_\nu)\, d\Omega dt,$$

а аналогичную величину для процессов поглощения — через

$$dW_n^m = B_n^m \rho_\nu d\Omega\, dt.$$

Между указанными тремя коэффициентами вновь возникают соотношения, аналогичные соотношениям (16) и (17). Отличие от проведенного выше анализа состоит лишь в том, что на этот раз коэффициенты могут зависеть от скорости (или соответственно импульса) атома до процесса. Зависимость эта должна быть такой, чтобы вероятности dW_m^n и dW_n^m были релятивистски-инвариантными. Можно показать, что соотношение

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \tag{17'}$$

удовлетворяет этому требованию, в то время как соотношение (16) приводит к релятивистской инвариантности вероятностей лишь в том случае, если его представить в несколько модифицированном виде:

$$E_n g_n B_m^n = E_m g_m B_n^m. \tag{16'}$$

Коэффициенты B_m^n и B_n^m так же, как и значения энергии E_n и E_m, относятся к обратным процессам. Нулевая энергия выбрана описанным выше способом; поэтому отношение E_n к E_m чрезвычайно мало отличается от единицы. Если число атомов, находящихся в нижнем состоянии m и обладающих импульсом, заключенным в интервале от $\mathfrak{G}$ до $\mathfrak{G} + d\mathfrak{G}$, задается комбинацией распределения (6) с максвелловским распределением

скоростей и имеет вид

$$N_m = Cg_m e^{-\frac{E_m}{kT}} dG_x\, dG_y\, dG_z, \qquad (22а)$$

а число атомов, находящихся в верхнем состоянии n и обладающих импульсом, заключенным в интервале от $\mathfrak{G}_1$ до $\mathfrak{G}_1 + d\mathfrak{G}_1$, определяется аналогичным выражением

$$N_n = Cg_n e^{-\frac{E_n}{kT}} dG_{1x}\, dG_{1y}\, dG_{1z}, \qquad (22б)$$

то для того, чтобы выполнялся закон излучения Планка (18), каждый процесс должен происходить так же часто, как и обратный ему. Условие равенства числа прямых и обратных процессов, происходящих за время dt, имеет вид

$$N_n dW_m^n = N_m dW_n^m,$$

или

$$g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} (A_m^n + B_m^n \rho_\nu)\, dG_x\, dG_y\, dG_z\, d\Omega\, dt = g_m e^{-\frac{E_m}{kT}} B_n^m \rho_\nu dG_{1x}\, dG_{1y}\, dG_{1z}\, d\Omega_1\, dt. \qquad (23)$$

Действительно, пользуясь соотношениями (16′), (17′), (20) и (21), можно показать, что последнее равенство выполняется для закона излучения Планка (18).

§ 4. Эффект Комптона

Помимо уже рассмотренных процессов испускания и поглощения, существует еще одна разновидность элементарных процессов взаимодействия излучения с веществом — процессы рассеяния. Наиболее простым примером процессов рассеяния может служить воздействие излучения на свободные электроны. Согласно классической теории, электроны под действием излучения совершают вынужденные колебания с частотой, равной частоте падающего на них излучения, вследствие чего возникает рассеянное излучение с той же частотой, что и падающее. Кроме того, если излучение падает на электроны лишь с одной стороны, то при поглощении электроны испытывают отдачу в направлении падающего цуга волн. Величина переданного электронам импульса (так же как и в случае осциллятора) равна количеству энергии, поглощенной в единицу времени, деленному на скорость света c. Если плотность энергии излучения не слишком велика, то движение электрона в поле излучения можно мысленно разложить на поступательное и колебательное, причем энергия колебаний оказывается пренебрежимо малой по сравнению с энергией поступательного движения [28].

---

[28] Относительно решения этой задачи в классической теории см.: *H. A. Lorentz.* Solvay-Kongreß, Brüssel, 1911; *A. D. Fokker.* Dissert., Leiden, 1913; Arch. Néerl., (3A), 1918, 4, 379. В работе Фоккера показано, что рассмотрение теплового равно-

Попытаемся теперь найти квантовотеоретические законы взаимодействия излучения и свободных электронов. Прежде всего следует заметить, что в квантовой теории не существует аналогов рассмотренных выше процессов спонтанного испускания, поскольку в отсутствие внешнего излучения (и внешних полей) электроны не излучают. В квантовой теории могут происходить лишь процессы, связанные с рассеянием излучения, относительно которых Комптон [29] и Дебай [30] ввели следующие гипотезы. Пусть на первоначально покоящийся электрон в направлении оси x падает квант с частотой ν, энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/c$. Электрон рассеивает налетающий на него квант и превращает его в квант с несколько иной частотой ν', летящий в направлении, составляющем с осью x угол ϑ. При этом электрон приобретает скорость v, которая составляет с осью x угол ϑ_e. Обозначим через m_0 массу покоя электрона. Тогда гипотезы Комптона и Дебая можно будет записать в виде соотношений:

$$h\nu = h\nu' + m_0c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - 1\right), \tag{24а}$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c}\cos\vartheta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\cos\vartheta_e, \tag{24б}$$

$$\frac{h\nu}{c}\sin\vartheta = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\sin\vartheta_e, \tag{24в}$$

из которых при заданных ν и ϑ мы без труда найдем ν' и ϑ'. Ясно, что частота ν' рассеянного излучения в силу сделанных предположений (и вопреки классической теории) должна быть меньше частоты падающего излучения, поскольку часть энергии передана электрону. Кроме того, скорость электрона после процесса рассеяния всегда должна быть направлена вперед (рис. 1).

Исключив из соотношений (24) ϑ_e и v, получим частоту ν' рассеянного излучения как функцию угла рассеяния ϑ:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1-\cos\vartheta)}, \tag{25}$$

откуда для изменения

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu}$$

длины волны излучения получается значение, не зависящее от ν:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(1-\cos\vartheta) = \frac{h}{m_0c}2\sin^2\frac{\vartheta}{2}. \tag{26}$$

весия на основе классической теории в этом случае также приводит к закону излучения Рэлея — Джинса (или по крайней мере не согласуется с законом излучения Планка). О более высоких приближениях (параметром служит интенсивность падающего излучения) см.: *O. Halpern.* Z. Phys., 1924, **30**, 153.

[29] *A. H. Compton.* Bull. Nat. Res. Council, 1922, October, N 20, 10; Phys. Rev., 1923, **21**, 483.

[30] *P. Debye.* Phys. Z., 1923, **24**, 161.

Универсальная длина волны h/m_0c равна

$$\lambda_0 = \frac{h}{m_0c} = 0{,}024\,\text{Å}.$$

Изменение длины волны и ее зависимость от угла рассеяния впервые экспериментально доказал Комптон в опытах по рассеянию рентгеновских и γ-лучей. В последующем эффект Комптона был подтвержден большим числом других экспериментальных данных. С помощью метода камеры

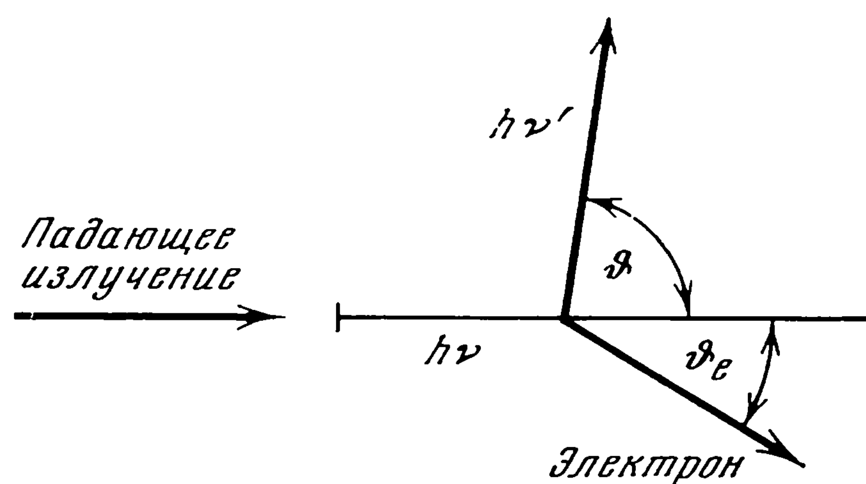


Рис. 1. Направление движения электрона отдачи и рассеянного кванта в эффекте Комптона

Вильсона удалось непосредственно установить отдачу электронов. Вместе с тем следует иметь в виду, что при выводе соотношений (24)—(26) электрон считался свободным. Для электронов в атоме такое предположение допустимо лишь при достаточно коротковолновых рентгеновских лучах. Кроме того, гораздо чаще встречаются процессы рассеяния, при которых налетающий квант передает импульс не только электрону, но и более тяжелому атомному остатку, несущему положительный заряд, что еще больше усложняет наблюдаемые явления [31]. В оптической области при рассеянии излучения иногда вообще не происходит отрыва электрона от атома. В этом случае в соотношения (25)—(27) вместо массы электрона следует подставлять в 1800 раз бóльшую массу атома, поскольку отдачу при рассеянии испытывает весь атом в целом. Изменение длины волны при этом становится практически неуловимо малым. Следовательно, в хорошем согласии с экспериментальными данными можно считать, что в различных явлениях, связанных с дисперсией в оптической области, передача энергии и импульса при рассеянии происходит так же, как в эффекте Комптона, отдельными квантами.

Еще Комптон заметил, что частота рассеянного излучения, определяемая формулой (25), имеет значение, которое она имела бы согласно классической теории, если бы рассеивающий электрон двигался с некоторой надлежащим образом подобранной скоростью w в направлении падающего излучения. Если обозначить через β отношение w/c и через ν_0 — частоту падающего и рассеянного излучения, воспринимаемую наблюдателем, движущимся вместе с рассматриваемым электроном, то

[31] Более подробно эффект Комптона рассматривается в «Handbuch der Physik», Bd. 23, S. 307. См. также обзор Вентцеля (*G. Wentzel*. Phys. Z., 1925, 26, 436).

частота ν' (с точки зрения покоящегося наблюдателя) излучения, рассеянного на угол ϑ, удовлетворяла бы соотношению

$$\nu_0 = \nu' \frac{1 - \beta \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}} .$$

При $\vartheta = 0$ частота ν падающего излучения, воспринимаемая покоящимся наблюдателем, должна быть

$$\nu_0 = \nu \frac{1 - \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} ,$$

откуда

$$\nu' = \nu \frac{1 - \beta}{1 - \beta \cos \vartheta} = \frac{\nu}{1 + \frac{\beta}{1 - \beta}(1 - \cos \vartheta)} . \qquad (27)$$

Чтобы формула (27) совпала с формулой (25), скорость w классически рассеивающего электрона должна удовлетворять условию

$$\beta = \frac{w}{c} = \frac{h\nu / m_0 c^2}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2}} . \qquad (28)$$

Скорость w, найденная из условия (28), совпадает со скоростью центра масс кванта излучения и электрона. Согласно теории относительности, скорость центра масс системы, по определению, равна отношению полного импульса к полной массе системы, причем вместо последнего можно взять полную энергию системы, деленную на c^2. В нашем случае до того, как произошел процесс рассеяния, с точки зрения наблюдателя, покоящегося относительно электрона,

$$w = \frac{h\nu / c}{\frac{h\nu}{c^2} + m_0} .$$

Это выражение совпадает со скоростью w, удовлетворяющей условию (28). Поскольку полная энергия и полный импульс системы в процессе рассеяния не изменяются, скорость центра масс w также не изменяется. С точки зрения наблюдателя, покоящегося относительно центра масс кванта и электрона (связанную с ним систему отсчета можно ввести в качестве естественной системы координат для описания процесса рассеяния), все выглядит особенно просто. В самом деле, в этой системе отсчета (как до, так и после процесса) импульс электрона и импульс кванта равны по величине, но противоположны по направлению. Это, как нетрудно видеть, означает, что в данной системе координат не происходит обмена энергией между излучением и электроном и, следовательно, частота излучения остается неизменной. Электрон и квант до процесса рассеяния сближаются по одним, а после процесса рассеяния удаляются по другим прямым, составляющим с первыми, вообще говоря, произвольный угол. Частота излучения в такой системе отсчета совпадает с частотой, которую мы

обозначили ν_0. Поскольку частота при рассеянии в системе центра масс не изменяется, это совпадение частот эквивалентно результату Комптона: если в некоторой системе отсчета электрон до процесса рассеяния покоится, то частота рассеянного излучения в любом направлении будет такой же, какой она была бы в случае, когда на классически рассеивающий электрон, движущийся в данном направлении со специально подобранной скоростью w, падает излучение с частотой ν.

Современный уровень наших знаний не позволяет нам чисто теоретически оценить число происходящих в единицу времени отдельных процессов рассеяния, от которого зависит интенсивность рассеянного излучения. Однако для случая рассеяния на свободных электронах Комптон [32], исходя из изложенных выше результатов, высказал предположение, что интенсивность излучения должна быть такой же, как в случае сферической волны, испускаемой, согласно классической теории, электроном, движущимся со скоростью w. Высказанная Комптоном гипотеза позволила ему объяснить экспериментально наблюдавшийся факт: при переходе к более коротким длинам волн ослабление γ-лучей при рассеянии на электронах становится все менее и менее заметным. По классической теории, согласно выведенной Дж. Томсоном формуле, этот эффект не должен был бы зависеть от длины волны рассеиваемых γ-лучей [33]. Боте [34] распространил гипотезу Комптона на случай поляризации рассеяния.

Таким образом, в задачах, связанных с интенсивностью и поляризацией рассеянного излучения, оказалось полезным вводить некоторые фиктивные (виртуальные) источники света, движущиеся со скоростью w, отличной от скорости реального электрона (и зависящей от интенсивности падающего излучения). Однако основанную на аналогичных представлениях попытку [35] полностью сохранить при описании отдельных процессов рассеяния на свободных электронах классическое понятие электромагнитного поля (и изменить лишь классические законы взаимодействия этого поля с электронами) вряд ли можно считать успешной. Во-первых, не удается однозначно и с удовлетворительной точностью указать центр сферических волн излучения, рассеянного на электроне, поскольку при достаточно малой интенсивности падающего излучения, когда процессы рассеяния происходят сравнительно редко, этот центр может находиться на любом расстоянии от истинного местонахождения электрона. Во-вторых, даже если бы мы могли однозначно определять скорость w виртуальных источников излучения для случая, когда первичное излучение падает на электрон во вполне определенном направлении, нам все равно пришлось бы вводить совершенно произвольную гипотезу относи-

---

[32] См. прим. 29, а также *K. Försterling*. Phys. Z., 1924, 25, 313 и обзор Вентцеля (прим. 31).

[33] Более подробно см.: «Handbuch der Physik», Bd. 23, S. 307.

[34] *W. Bothe*. Z. Phys., 1925, 31, 24.

[35] *N. Bohr*, *H. A. Kramers*, *J. C. Slater*. Z. Phys., 1924, 24, 69. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 526.— *Ред*.). Развитая здесь теория излучения будет подробно рассмотрена в § 15.

тельно того, что именно первичное, а не уже рассеянное излучение задает направление этой скорости. Определенная таким образом скорость центра рассеянной сферической волны изменялась бы от одного процесса рассеяния к другому дискретно, поскольку скорость электрона претерпевает дискретные изменения. Ясно, что подобная дискретность совершенно чужда классическому понятию поля.

Можно было бы привести различные доводы, свидетельствующие о том, что полного описания излучения в случае эффекта Комптона (имеется в виду описание отдельных процессов) удастся достичь лишь после радикальной перестройки классических понятий. Вместо этого мы, следуя Ленцу [36], сравним результаты усреднения наблюдаемых эффектов по большому числу электронов в квантовой и классической теориях. Усредненное по всем электронам значение импульса, переданного в течение определенного интервала времени отдельному электрону, одинаково в обоих случаях. Средний импульс совпадает по направлению с падающим излучением, а по величине он равен энергии, рассеянной электронами, деленной на скорость света c. Если интервал времени выбран так, что при классическом подходе успевает рассеяться количество энергии, равное $h\nu$, то при квантовом подходе по истечении именно этого интервала времени возникает большая вероятность передачи заметного импульса. Отсюда ясно, что в классической теории усредненный эффект Доплера, обусловленный изменением в течение рассматриваемого промежутка времени скорости электронов, вызываемым давлением излучения, по порядку величины будет совпадать с усредненным эффектом Доплера в квантовой теории. Однако при определенном выборе направления, в котором производится наблюдение, классическая теория предсказывает размытую картину эффекта Доплера, в то время как квантовая теория гарантирует резко выраженную. В классической теории давление излучения непрерывно, в квантовой оно прерывно и создается, подобно давлению газа, отдельными дискретными ударами.

§ 5. Тепловое равновесие в процессах рассеяния. Связь между рассеянием и поглощением

Попытаемся обобщить идеи, высказанные Эйнштейном при рассмотрении теплового равновесия в процессах испускания и поглощения, на случай процессов рассеяния. Для этого рассмотрим процесс рассеяния, при котором импульс электрона лежит в интервале между $\mathfrak{G}$ и $\mathfrak{G} + d\,\mathfrak{G}$, а импульс кванта излучения — в интервале между Γ и $\Gamma + d\Gamma$. Здесь Γ — вектор, длина которого равна $h\nu/c$, а направление совпадает с направлением движения налетающих квантов. Таким образом, вектор Γ полностью определяется заданием частоты ν падающего излучения. Пусть в естественной системе отсчета (т. е. в системе центра масс кванта и элек-

[36] *W. Lenz.* Z. Phys., 1924, 25, 299. См. также работы Фёрстерлинга (прим. 32) и Халперна (прим. 28).

трона) задано направление скорости электрона после рассеяния относительно направления скорости электрона до рассеяния, лежащей в пределах телесного угла $d\Omega_0$. Тем самым импульсы электрона и кванта после рассеяния, которые мы обозначим $\mathfrak{G}_1$ и Γ_1, полностью определены. Число процессов рассеяния, отвечающих всем этим условиям и происходящих на данном электроне в течение элементарного интервала времени dt, можно записать в виде

$$dW = (A\rho_\nu + B\rho_\nu\rho_{\nu_1})d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z d\Omega_0 dt, \tag{29}$$

где ρ_ν и ρ_{ν_1} — спектральные плотности соответственно падающего излучения с частотой ν и рассеянного излучения с частотой ν_1. В случае анизотропного поля излучения под ρ_ν и ρ_{ν_1} следует понимать плотность энергии в пучках излучения, имеющих направление кванта до и после интересующего нас процесса рассеяния. Таким образом, член с произведением плотностей энергии в (29) выражает взаимодействие различных пучков излучения. В частности, если падающее излучение имеет одно строго определенное направление, то при рассмотрении рассеяния в любом другом направлении плотность ρ_{ν_1} следует положить равной нулю.

При тепловом равновесии число рассматриваемых процессов излучения в единицу времени, получаемое путем умножения dW на число $nd\mathfrak{G}_x d\mathfrak{G}_y d\mathfrak{G}_z$ электронов в заданной области импульсного пространства, должно быть равно числу обратных процессов, при которых квант с импульсом в интервале от Γ_1 до $\Gamma_1 + d\Gamma_1$ и электрон с импульсом в интервале от $\mathfrak{G}_1$ до $\mathfrak{G}_1 + d\mathfrak{G}_1$ переходят снова в квант и электрон с импульсами соответственно от Γ до $\Gamma + d\Gamma$ и от $\mathfrak{G}$ до $\mathfrak{G} + d\mathfrak{G}$. Отсюда мы приходим к условию

$$n\,(d\mathfrak{G})\,dW = n_1\,(d\mathfrak{G}_1)\,dW_1, \tag{30}$$

в котором величина dW_1 получается из dW [см. формулу (29)] при замене переменных, отвечающих значениям импульсов до рассеяния, на переменные, отвечающие значениям импульсов после рассеяния, и наоборот. Величина $(d\mathfrak{G})$ означает сокращенное выражение $d\mathfrak{G}_x d\mathfrak{G}_y d\mathfrak{G}_z$, а $(d\Gamma)$ — сокращенное выражение $d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z$. Выражение (29) должно быть инвариантно относительно выбора системы отсчета. Отсюда следует, что коэффициенты A и A_1 прямого и обратного процессов должны удовлетворять соотношению

$$A\nu^3\,(d\mathfrak{G})(d\Gamma)d\Omega_0 = A_1\nu_1^3\,(d\mathfrak{G}_1)\,(d\Gamma_1)d\Omega_0. \tag{31}$$

Из инвариантности выражения (29) относительно выбора системы отсчета следует также соотношение между коэффициентами A и B, аналогичное соотношению (17):

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 = \alpha\nu^3, \tag{32}$$

где через α кратко обозначено выражение $8\pi h/c^3$. Подставив для $n\,(d\mathfrak{G})$ максвелловское распределение

$$n\,(d\mathfrak{G}) = Ce^{-\frac{E}{kT}}\,(d\mathfrak{G})$$

и приняв во внимание закон сохранения энергии $E + h\nu = E_1 + h\nu_1$, получим из условия (30) с учетом соотношений (29), (31) и (32) новое соотношение

$$\left(\frac{\alpha\rho_\nu}{\nu^3} + \frac{\rho_\nu\rho_{\nu_1}}{\nu^3\nu_1^3}\right) e^{\frac{h\nu}{kT}} = \left(\frac{\alpha\rho_{\nu_1}}{\nu_1^3} + \frac{\rho_\nu\rho_{\nu_1}}{\nu^3\nu_1^3}\right) e^{\frac{h\nu_1}{kT}}.$$

Поделив обе части на $\frac{\rho_\nu\rho_{\nu_1}}{\nu^3\nu_1^3}\exp\left(\frac{h\nu + h\nu_1}{kT}\right)$, найдем

$$\left(\frac{\alpha\nu_1^3}{\rho_{\nu_1}} + 1\right) e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = \left(\frac{\alpha\nu^3}{\rho_\nu} + 1\right) e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{33}$$

Для закона излучения Планка

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

условие (33) выполнено, поскольку в этом случае правая и левая части соотношения (33) равны единице [37].

При более внимательном рассмотрении выражения (29) для числа процессов рассеяния, приходящихся в единицу времени, второе слагаемое в скобках не может не привлечь особого внимания: оно содержит зависимость числа процессов рассеяния, происходящих в единицу времени, от интенсивности излучения, частота и направление которого совпадают с частотой и направлением кванта после рассеяния. Боте [38] интерпретировал эту зависимость как способность квантов «слипаться» и образовывать так называемые «кратные кванты»: налетающий квант после рассеяния может продолжать движение в направлении какого-нибудь другого налетающего кванта, образуя с последним «двойной квант». Такую же интерпретацию допускают и эйнштейновские индуцированные процессы испускания: в этом случае квант, испущенный атомом в каком-нибудь определенном направлении, объединяется с другим квантом, летящим в том же направлении, в «двойной квант».

Независимо от физической интерпретации на основе изложенных выше еще не совсем ясных представлений введение гипотез об индуцированных процессах испускания так же, как и о процессах рассеяния, соответствующих второму слагаемому в скобках в формуле (29), необходимо потому, что, пренебрегая этими процессами, мы, как нетрудно видеть, пришли бы в случае теплового равновесия к закону излучения Вина

$$\rho_\nu = \alpha\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

---

[37] Намеченные здесь лишь кратко соображения более подробно изложены в статьях Паули (*W. Pauli.* Z. Phys., 1923, 18, 272; 1924, **22**, 201). С несколько иной точки зрения ту же задачу рассмотрели Орнштейн и Бургер (*L. S. Ornstein, H. C. Burger.* Z. Phys., 1923, **20**, 345, 351).

[38] *W. Bothe.* Z. Phys., 1924, **23**, 214.

вместо закона излучения Планка. Именно второй член в (29) делает возможным предельный переход к классической теории в области длинных волн ($h\nu \ll m_0c^2$), где изменением частоты при рассеянии можно пренебречь.

Чтобы убедиться в этом, сравним среднюю квадратичную флуктуацию импульса электрона за время τ под действием изотропного излучения с частотой, лежащей в интервале от ν до $\nu + d\nu$, вычисленную на основе классической теории, с одной стороны, с вычисленным на основе квантовой теории — с другой. Поскольку отдельные квантовые процессы рассеяния статистически независимы, величина $\overline{\Delta^2}$, согласно квантовой теории, равна числу процессов рассеяния, происходящих за время τ, умноженному на квадрат передаваемого электрону за один процесс рассеяния импульса, усредненный по различным направлениям, в которых происходит рассеяние. В рассматриваемом нами пределе больших длин волн средний квадрат передаваемого импульса есть

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 \overline{[(1-\cos\vartheta)^2 + \sin^2\vartheta]} = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 2\,\overline{(1-\cos\vartheta)} = 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2.$$

Отсюда с помощью соотношений (29) и (32) находим

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 a\left[\rho_\nu + \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\rho_\nu^2\right] d\nu,$$

где $a\rho_\nu d\nu$ — среднее число процессов рассеяния, приходящихся в единицу времени на один электрон, если на последний падает излучение, имеющее одно строго фиксированное направление. Вместо множителя a можно ввести коэффициент рассеяния S, показывающий, какая доля плотности энергии падающего излучения, имеющего строго фиксированное направление, рассеивается в единицу времени на одном электроне. Поскольку коэффициент рассеяния S удовлетворяет очевидному соотношению

$$S\rho_\nu d\nu = h\nu \cdot a\rho_\nu\, d\nu,$$

окончательно получаем

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{c^2} S\left[\rho_\nu h\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu^2\right] d\nu. \qquad (34)$$

Первый член в квадратных скобках означает, что электрону при каждом дискретном столкновении с квантом передается импульс порядка $h\nu$, который в классической теории отсутствовал бы. Наоборот, второй член возникает не только при квантовом, но и при классическом подходе. В классической теории его появление обусловлено тем, что излучение с частотой, лежащей в интервале от ν до $\nu + d\nu$, можно считать состоящим из весьма большого числа монохроматических парциальных волн с хаотически распределенными фазами, которые беспорядочно то усиливают, то ослабляют друг друга. Эти флуктуации плотности энергии излучения отражаются в соответствующих флуктуациях импульса, передаваемого излучением электрону. Таким образом, второй (квадратичный по плот-

ности энергии излучения) член в выражении (29) для числа процессов излучения, происходящих в единицу времени, можно рассматривать как квантовотеоретическое выражение тех свойств излучения, которые в волновой теории проявляются при интерференции флуктуаций.

Рассмотрим теперь более подробно вопрос о связи между процессами рассеяния и процессами испускания и поглощения. Эйнштейн и Эренфест [39] обратили внимание на то, что выражение (29) для вероятности процессов рассеяния в единицу времени (если отвлечься от более точного определения элементарной области и обозначить ее просто через dZ) формально можно записать в виде произведения вероятности процессов поглощения, равной $b\rho_\nu$, и вероятности последующего процесса испускания, равной $(a_1 + b_1\rho_{\nu_1})$:

$$dW = b\rho_\nu\,(a_1 + b_1\rho_{\nu_1}). \tag{35}$$

Из соотношения (17) следует, что для процесса испускания величины a_1 и b_1 должны удовлетворять условию

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\,.$$

Эйнштейн и Эренфест рассмотрели также процесс более общего типа, в котором p квантов $h\nu_1, \ldots, h\nu_p$ падающего излучения преобразуются в q квантов $h\nu_{p+1}, \ldots, h\nu_{p+q}$, испускаемых атомом или электроном (при этом предполагается, что изменения энергии и импульса материальной системы происходят в соответствии с законами сохранения энергии и импульса). Они показали, что при частоте таких процессов, определяемой выражением

$$dW = b_1\rho_{\nu_1}\ldots b_p\rho_{\nu_p}\,(a_{p+1} + b_{p+1}\rho_{\nu_{p+1}})\ldots(a_{p+q} + b_{p+q}\rho_{\nu_{p+q}}), \tag{36}$$

тепловое равновесие между материей и планковским излучением сохраняется, если все пары коэффициентов $a_\varkappa$, $b_\varkappa$ удовлетворяют соотношению

$$\frac{a_\varkappa}{b_\varkappa} = \frac{8\pi h\nu_\varkappa^3}{c^3}\,. \tag{37}$$

Если число p квантов до процесса равно 0, а число q квантов после процесса равно 1, мы приходим к рассмотренному Эйнштейном процессу испускания. Если же $p = 1$, $q = 0$, то возникает индуцированный процесс поглощения, а при $p = 1$, $q = 1$ — процесс комптоновского рассеяния.

В качестве примера процессов более общего типа, которые также должны встречаться при рассеянии на свободных электронах, рассмотрим процесс, приводящий к объединению двух квантов $h\nu_1$, $h\nu_2$ падающего излучения в один квант $h\nu_3$. Частоту ν_3 «суммарного» кванта следует искать из законов сохранения энергии и импульса. В пределе больших длин

[39] *A. Einstein, P. Ehrenfest.* Z. Phys., 1923, 19, 301. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 450.— *Ред.*).

волн (при $h\nu_1$ и $h\nu_2$, много меньших m_0c^2), очевидно, выполняется равенство $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$. Такие процессы (с $p = 2$, $q = 1$) необходимо иметь в виду, поскольку в классической теории при рассмотрении рассеяния на свободных электронах падающего излучения с двумя частотами ν_1 и ν_2 рассеянное излучение содержит (с учетом высших приближений частоты) $\nu_1 + \nu_2$ и $|\nu_1 - \nu_2|$. В квантовой теории частоте $|\nu_1 - \nu_2|$ соответствуют процессы, в которых происходит разбиение кванта $h\nu_1$ на квант $h\nu_2$ (с $\nu_2 < \nu_1$) и квант $h\nu_3$. Если пренебречь величинами порядка $h\nu_1/m_0c^2$, то частота ν_3 второго кванта равна $\nu_1 - \nu_2$. По аналогии с классической теорией следует считать, что такой процесс при рассеянии на свободном электроне происходит лишь тогда, когда частота ν_2 содержится уже в падающем излучении. Следовательно, частоту таких процессов следует представить в виде

$$b_1\rho_{\nu_1}b_2'\rho_{\nu_2}\,(a_2 + b_2\rho_{\nu_2})\,(a_3 + b_3\rho_{\nu_3}).$$

Это выражение можно привести также к виду, который соответствует двум квантам $h\nu_1$ и $h\nu_2$ падающего излучения и двойному кванту $(h\nu_1, h\nu_2)$, образующемуся при рассеянии наряду с квантом $h\nu_3$. С другими примерами процессов рассеяния этого типа мы познакомимся в § 16.

Предложенная Эйнштейном и Эренфестом форма записи частоты процессов рассеяния в виде произведения нескольких членов наводит на мысль о том, что *процесс рассеяния в действительности состоит из двух процессов, число которых в единицу времени определяется соответственно выражениями* $b\rho_\nu$ *и* $(a_1 + b\rho_{\nu_1})$. *При этом второй процесс следует за первым в течение промежутка времени, равного по порядку величины периоду* $1/\nu$ *колебания излучения.* Подобное предположение, высказанное Герцфельдом [40] в связи с изменением скорости света при дисперсии в прозрачных телах и разработанное более подробно Смекалем [41], нуждается в обоснованиях, и мы сейчас перечислим некоторые доводы, свидетельствующие в его пользу.

Прежде всего рассмотрим несколько более подробно связь между процессами испускания и поглощения материальной системой (атомом) с рассеянием света, связанным с дисперсионными явлениями. В отсутствие внешних возмущений и соударений с другими атомными системами классический гармонический осциллятор при облучении его светом с частотой ν рассеивал бы свет с той же частотой ν, причем рассеяние происходило тем интенсивнее, чем ближе частота ν к собственной частоте ν_0 осциллятора. При совпадении частот ν и ν_0 вначале произошло бы существенное изменение энергии осциллятора, а затем, спустя промежуток времени, определяемый постоянной затухания данного осциллятора, установилось бы состояние равновесия, при котором в среднем от излучения осциллятору не передавалось бы никакой энергии, но часть энергии падающего излучения непрерывно отбиралась бы и рассеивалась по всем направлениям.

---

[40] *K. F. Herzfeld.* Z. Phys., 1924, 23, 341.
[41] *A. Smekal.* Z. Phys., 1925, 32, 241.

В классической теории испускание и поглощение какой-либо системой являются лишь предельным случаем рассеяния, когда частота падающего излучения достаточно близка к собственной частоте (частоте испускания) системы. Эту связь между рассеянием и поглощением мы сохраним и в квантовой теории.

Рассмотрим, как процессы, происходящие при резонансном излучении, будут описываться в квантовой теории. Пусть частота падающего излучения совпадает с наименьшей частотой поглощения атома в основном состоянии. Тогда N_1 атомов, находящихся в основном состоянии 1, за единицу времени поглотят $N_1 B_2^1 \rho_\nu$ квантов, а N_2 атомов, находящихся в возбужденном состоянии 2, за ту же единицу времени испустят $N_2 (A_1^2 + B_1^2 \rho_\nu)$ квантов. Установится состояние равновесия, при котором числа N_1 и N_2 будут оставаться постоянными и при заданном полном числе атомов $N = N_1 + N_2$ определятся условием

$$N_1 B_2^1 \rho_\nu = N_2 (A_1^2 + B_1^2 \rho_\nu)$$

или

$$N_1 = N \frac{A_1^2 + B_1^2 \rho_\nu}{A_1^2 + B_1^2 \rho_\nu + B_2^1 \rho_\nu}, \qquad N_2 = N \frac{B_2^1 \rho_\nu}{A_1^2 + B_1^2 \rho_\nu + B_2^1 \rho_\nu}.$$

Последние равенства с помощью соотношений (16) и (17) можно преобразовать к виду:

$$N_1 = N \frac{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_\nu}{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right) \rho_\nu}, \qquad N_2 = N \frac{\frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_\nu}{1 + \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right) \rho_\nu}. \qquad (38)$$

Кроме того, поскольку в практически важных случаях величина $(c^3/8\pi h \nu^3)\rho_\nu$ очень мала по сравнению с единицей, равенства (38) можно также записать в форме:

$$N_1 = N \left(1 - \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_\nu\right), \qquad N_2 = N \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_\nu. \qquad (38')$$

Если такое равновесие установилось, то, согласно квантовой теории, при резонансе действие атома в среднем сводится лишь к рассеянию излучения. Это рассеяние осуществляется посредством спонтанных процессов испускания излучения возбужденным атомом (поскольку индуцированные процессы испускания происходят в направлении падающего излучения), и изменение энергии в единицу времени удовлетворяет уравнению

$$\frac{dE}{dt} = N_2 A_1^2 h\nu = (N_1 B_2^1 - N_2 B_1^2) \rho_\nu h\nu. \qquad (39)$$

В том же приближении, в каком формулу (38) для N_2 можно заменить формулой (38′), справедливо уравнение

$$\frac{dE}{dt} = N A_1^2 \frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \rho_\nu h\nu = N_1 B_2^1 \rho_\nu h\nu. \qquad (39')$$

В этом случае в качестве конечного эффекта мы также наблюдаем лишь рассеяние излучения; однако теперь нам заведомо известно, что оно состоит из двух процессов: поглощения квантов атомами, находящимися в основном состоянии, и последующего испускания квантов атомами, находящимися в возбужденном состоянии. Промежуток времени между процессами поглощения и последующего испускания в среднем составляет $1/A_1^2$ от среднего времени жизни возбужденного состояния. Однако поскольку речь идет лишь о *среднем* промежутке времени между процессами поглощения и испускания, а среди процессов испускания имеются и такие, которые происходят непосредственно после того, как произошел процесс поглощения, отличить процессы рассеяния от «истинных» процессов поглощения и испускания, отвечающих данной спектральной линии, в принципе невозможно. Поэтому для того чтобы сохранить и в квантовой теории связь между процессами испускания и поглощения, с одной стороны, и рассеянием — с другой, представляется целесообразным *всегда* рассматривать процессы рассеяния в квантовой теории как состоящие из двух процессов. Следует лишь иметь в виду, что средняя продолжительность промежутка времени между процессами поглощения и излучения внутри спектральной линии быстро убывает от $1/A_1^2$ до величины порядка $1/\nu$, когда частота падающего излучения удаляется от частоты линии поглощения системы. Нетрудно видеть, что такое поведение интервала времени, разделяющего процессы поглощения и испускания, тесно связано с упоминавшейся в § 2 неточностью в определении стационарных состояний. При рассеянии излучения с частотой, значительно отличающейся от частоты линии поглощения, атом, согласно развитым выше представлениям (носящим, впрочем, лишь исключительно предварительный характер), временно переходит в неустойчивую промежуточную область между двумя устойчивыми стационарными состояниями.

Хотя при рассеянии на свободных электронах не происходит испускания и поглощения, мы, тем не менее, и в этом случае будем считать процесс рассеяния состоящим из двух процессов аналогично тому, как это делали Эйнштейн и Эренфест при рассмотрении более общих квантовых процессов. (Более подробно относительно дисперсионных явлений и когерентности излучения см. § 16 и 17.)

Еще один аргумент в пользу разбиения процесса излучения на два процесса дает рассмотрение предельного перехода от периодического поля излучения к статическому полю при обращении в нуль частоты падающего излучения. Наиболее просто этот предельный переход совершается для свободных электронов. Следует лишь иметь в виду, что до сих пор при описании элементарных процессов в эффекте Комптона мы учитывали лишь поступательное движение электронов и пренебрегали теми особенностями процесса рассеяния, которые можно рассматривать как квантовотеоретический аналог вынужденных колебаний электронов в поле внешнего излучения. Существование же этих особенностей процесса излучения также подтверждается предельным переходом к очень большим

длинам волн и статическим полям. В самом деле, мы знаем, что в статическом электрическом поле свободный электрон совершает равномерно ускоренное движение, которое при переходе к периодическому электрическому полю с большой длиной волны сменяется колебаниями с очень большим периодом. Это позволяет считать, что процессы поглощения и испускания, на которые, согласно представлениям квантовой теории, можно разбить процесс рассеяния, должны обусловливать движение электрона, асимптотически переходящее в длинноволновом пределе в предсказываемое классической теорией гармоническое колебание, а при переходе к статическим полям — в равномерно ускоренное движение. В принципе аналогично должны протекать и процессы рассеяния на атомах.

Высказанное нами предположение можно рассматривать как условие, которому должны удовлетворять процессы поглощения и испускания, на которые распадается процесс рассеяния. Однако проблема более детального описания процесса рассеяния еще не решена до конца и тесно связана с фундаментальной проблемой квантовотеоретического описания волновых свойств излучения. Поэтому мы ограничимся лишь одним замечанием. По-видимому, процессы, на которые распадается процесс рассеяния, можно было бы описывать просто как процессы передачи материальной системе или изъятие у нее энергии $h\nu$ и импульса $h\nu/c$. Однако в тех случаях, когда в отличие от первоначально рассмотренных Эйнштейном процессов испускания и поглощения промежуток времени между двумя процессами, образующими процесс рассеяния, не слишком велик по сравнению с периодом колебаний излучения, такое описание, вообще говоря, недопустимо. Например, свободному электрону невозможно одновременно передать энергию $h\nu$ и импульс $h\nu/c$ [42]. Причину, по которой квантовотеоретических представлений в их примитивной форме недостаточно для ответа на более тонкие вопросы теории рассеяния, по-видимому, следует искать в том, что, согласно классической теории, импульс системы, состоящей из электрона и конечного цуга плоских волн, не равен сумме импульсов электрона и цуга волн, взятых в отдельности. Более того, результирующий вектор импульса полной системы обладает ненулевой составляющей в направлении электрического вектора цуга волн [43]. Это обстоятельство также должно учитываться при чисто квантовотеоретическом описании процесса рассеяния.

§ 6. Квантовая теория многократно периодических систем

До сих пор мы обсуждали лишь непосредственные следствия из двух основных постулатов теории Бора и общие свойства переходов между стационарными состояниями, не делая никаких специальных предполо-

---

[42] Г. Ми (*G. Mie*. Z. Phys., 1925, 33, 33; Phys. Z., 1925, 26, 665) предложил считать, что масса покоя электрона в процессах поглощения и испускания, на которые разбивается процесс рассеяния, претерпевает изменения. Если принять гипотезу Ми, то передача энергии и импульса свободному электрону становится возможной.

[43] См., например, уже упоминавшиеся работы О. Халперна (прим. 28).

жений относительно более тонких деталей и свойств этих процессов. Однако полная теория строения атома и спектров должна, очевидно, позволять заранее вычислять для любого атома или молекулы с заданным числом электронов и ядер их свойства в различных возбужденных состояниях, в частности значения энергии, отвечающие этим состояниям, и вероятности перехода между ними. Пока мы еще очень далеки от такой полной теории и весьма плохо представляем себе те физические идеи, которые составят логическую основу будущей общей квантовой физики [44].

Поэтому сейчас мы вынуждены ограничиться рассмотрением частных случаев. Развитие квантовой теории привело к тому, что мы располагаем формальными правилами, позволяющими теоретически вычислять свойства стационарных состояний систем особого вида — так называемых многократно периодических систем (в классической механике их называют периодическими системами).

Определение и свойства периодических систем подробно изложены в «Handbuch der Physik», Bd. 5; поэтому мы лишь кратко напомним их. Многократно периодической называется замкнутая консервативная механическая система (т. е. система, все части которой всегда остаются в конечной части пространства и для которой существует интеграл движения), обладающая следующим свойством: координаты x, y, z любой части такой системы, получаемые из общего решения уравнений движения, могут быть представлены в виде суммы гармонических колебаний (с произвольными, зависящими от выбора начальных условий, фазами). Относительно частот этих колебаний, образующих спектр механического движения, предполагается, что они для любой механической траектории представимы в виде

$$\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s} = \nu_1\tau_1 + \ldots + \nu_s\tau_s, \tag{40}$$

где величины $\tau_1, \ldots, \tau_s$ могут принимать любые целые (положительные и отрицательные) значения, а $\nu_1, \ldots, \nu_s$ означают основные частоты системы, соответствующие данной траектории. Если бы некоторые из частот (40) обращались в нуль для всех траекторий системы, то их можно было бы представить в виде линейных целочисленных комбинаций меньшего числа основных частот. Поэтому, не уменьшая общности, можно считать, что число основных частот равно s. Таким образом, основные частоты $\nu_1, \ldots, \nu_s$ линейно независимы, а число их s называется *степенью периодичности* системы. Это число (по крайней мере во всех случаях, имеющих физический смысл) не превосходит числа f степеней свободы системы. Если $s < f$, то система называется вырожденной. Вырожденную систему можно рассматривать как особый случай невырожденных систем с $s = f$, однако следует подчеркнуть, что однозначного соответствия между вырожденными и невырожденными системами, вообще говоря, не

[44] См. указанные в начале этого обзора (прим. 1) работы по новой квантовой механике.— *Прим. автора при корректуре.*

существует. Если $p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f$ — любые сопряженные импульсы и координаты системы, то их можно представить в виде функций от s угловых переменных $w_1, \ldots, w_s$ и сопряженных с последними переменных действия $J_1, \ldots, J_s$, к которым в случае вырожденной системы присоединяются еще $f-s$ попарно сопряженных переменных $\alpha_{s+1}, \ldots, \alpha_f$, $\beta_{s+1}, \ldots, \beta_f$. Импульсы p и координаты q выражаются через угловые переменные периодическими функциями с периодом 1, вследствие чего любую однозначную функцию F координат x_i, y_i, z_i и скоростей $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ частиц системы можно представить в виде ряда Фурье

$$F = \sum_{\tau_1, \ldots, \tau_s = -\infty}^{+\infty} C_{\tau_1 \ldots \tau_s} \exp\left[2\pi i (\tau_1 w_1 + \ldots + \tau_s w_s)\right], \tag{41}$$

где коэффициенты (амплитуды) C будут зависеть лишь от переменных J_r и, может быть, от переменных α и β. Для наиболее общей механической траектории системы угловые переменные w_r линейно зависят от времени:

$$w_r = \nu_r t + \delta_r, \qquad r = 1, \ldots, s, \tag{42}$$

а переменные действия J_r так же, как и переменные α и β, постоянны. Переменные действия J_r определяются выражением вида

$$J_r = \int_0^1 \left(\sum_{\varkappa=1}^{f} p_\varkappa \frac{\partial q_\varkappa}{\partial w_r} \right) dw_r = \oint_{C_r} \sum_{\varkappa=1}^{f} p_\varkappa dq_\varkappa, \qquad r = 1, \ldots, s. \tag{43}$$

Интегрирование производится по замкнутой кривой C_r (в пространстве сопряженных импульсов и координат $p_\varkappa, q_\varkappa$), соответствующей изменению данной угловой переменной w_r от 0 до 1, а значения остальных угловых переменных остаются при этом фиксированными. Переменные действия J_r (с точностью до линейных преобразований с целочисленными коэффициентами и определителем 1, отвечающих изменению выбора основных частот $\nu_1, \ldots, \nu_s$ из частот $\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s}$) однозначно определяются свойствами траекторий системы. Если обозначить через δ вариацию начальных условий, то обусловленное ею изменение энергии δE будет удовлетворять соотношению

$$\delta E = \nu_1 \delta J_1 + \nu_2 \delta J_2 + \ldots + \nu_s \delta J_s, \tag{44}$$

эквивалентному равенству

$$\frac{\partial E}{\partial J_r} = \nu_r. \tag{44'}$$

Отсюда видно, что энергия однозначно определяется одними лишь переменными действия.

Чисто периодическая (однократно периодическая) система, для которой $s = 1$ и, следовательно, все траектории замкнуты, а движение — периодично по времени, содержится среди многократно периодических систем. В этом случае интегрирование по C_r [см. формулу (43)] можно

производить непосредственно по траектории. Если ввести время в качестве независимой переменной и обозначить через $T = 1/\nu$ период движения, то получим

$$J = \oint \sum_{\varkappa} p_{\varkappa} dq_{\varkappa} = \int_0^T \left(\sum_{\varkappa} p_{\varkappa} \dot{q}_{\varkappa}\right) dt. \tag{45}$$

Для случая, когда релятивистской зависимостью массы от скорости можно пренебречь и силы также не зависят от скорости, импульс, сопряженный декартовой координате x любой частицы, будет равен просто $m\dot{x}$ (m — масса частицы). Следовательно, будет справедливо равенство

$$\sum_{\varkappa=1}^{f} p_{\varkappa} \dot{q}_{\varkappa} = \sum_i m (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)\, 2E_{\text{кин}}.$$

Таким образом, в рассматриваемом случае

$$J = \int_0^T 2E_{\text{кин}} dt, \quad \text{или} \quad J\nu = 2\bar{E}_{\text{кин}}, \tag{46}$$

если через $\bar{E}_{\text{кин}}$ обозначить усредненное по периоду $T = 1/\nu$ значение кинетической энергии.

Замкнутая консервативная механическая система с одной степенью свободы всегда чисто периодическая, в то время как среди замкнутых консервативных систем с несколькими степенями свободы периодические системы встречаются лишь в исключительных случаях. К числу многократно периодических систем относятся системы, уравнения движения которых (или эквивалентное этим уравнениям уравнение в частных производных Гамильтона — Якоби) решаются разделением переменных (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5). Для таких систем при надлежащем выборе координат $q_1, \ldots, q_f$ каждый импульс $p_{\varkappa}$ можно представить в виде функции координаты $q_{\varkappa}$ (с тем же номером) и f значений $\alpha_1, \ldots, \alpha_f$ интегралов движения

$$p_{\varkappa} = f_{\varkappa}(q_{\varkappa}, \alpha_1, \ldots, \alpha_f). \tag{47}$$

Можно показать, что для невырожденных систем ($s = f$) при разделении переменных общие формулы (43) для переменных действия упрощаются и принимают вид

$$J_{\varkappa} = \oint p_{\varkappa} dq_{\varkappa}. \tag{48}$$

В формуле (48) в подынтегральное выражение входит лишь одна пара переменных p, q. При рассмотрении вырожденных систем может представиться случай, когда уравнения движения допускают разделение по нескольким парам переменных $p_{\varkappa}$, $q_{\varkappa}$. Тогда переменные действия можно записать в виде s линейных комбинаций интегралов (48) с целочисленными коэффициентами.

После этого введения мы можем, наконец, перейти к *квантовой теории периодических систем*. Эта теория исходит из основного предположения о том, что в стационарных состояниях периодические системы должны подчиняться обычной механике. Отсюда следует, что все физические свойства стационарных состояний многократно периодических систем, которые определяются величинами, усредненными по периоду обращения частиц (например, энергия, момент количества движения, электрический и магнитный моменты), можно полностью задать, указав некоторое число траекторий частиц такой системы в каждом из ее стационарных состояний. В свою очередь эти «стационарные траектории» определяются некоторыми *условиями состояния* [45], позволяющими *выбрать* из континуума всех механических траекторий дискретный набор допустимых траекторий.

Следует заметить, что, как подчеркнул Бор, классической электродинамикой мы в праве пользоваться лишь до тех пор, пока можно пренебречь требуемой ею реакцией излучения. Не следует забывать, что описание излучения системы при ее переходе из одного стационарного состояния в другое противоречит классической электродинамике. (Более подробно пределы точности определения значений энергии, налагаемые допущением о возможности пренебречь реакцией излучения, будут рассмотрены в § 13.) Кроме того, как мы уже подчеркивали в § 1, классическая механика, независимо от реакции излучения, оказывается непригодной для описания взаимодействия атомных систем при столкновениях, поскольку в действительности обе системы после столкновения всегда должны находиться в стационарных состояниях. Если же говорить о механических периодических системах, то консервативная часть сил, описываемых классической электродинамикой (кулоновское взаимодействие между атомными частицами и в конечном счете магнитное взаимодействие), сохраняется лишь в самих стационарных состояниях.

В квантовой теории периодических систем классическую теорию без достаточных физических оснований считают применимой к описанию широкого круга явлений. Такое положение следует считать неудовлетворительным, поскольку классическая теория принципиально неприменима в общем случае. И действительно, гипотеза о применимости классической механики и электродинамики к теории периодических систем подтвердилась лишь в некоторых случаях, например при объяснении спектра водорода, и оказалась совершенно непригодной при объяснении более сложных спектров даже в тех случаях, когда соответствующую механическую систему еще можно было приближенно заменить многократно периодической системой. Как будет показано в § 27, гипотеза об однозначно определенных траекториях электронов в стационарных состояниях не позволяет интерпретировать даже те свойства стационарных состояний атома с более чем одним электроном, которые удается установить при изучении спектров. Таким образом, вопрос о границах применимости

---

[45] Речь идет, конечно, об «условиях квантования», которые назывались раньше «условиями состояния» (Zustandbedingungen).— *Прим. ред.*

обсуждаемой ниже квантовой теории многократно периодических систем отнюдь не следует считать решенным.

После того как мы ввели предположение о пригодности классической механики для описания периодических систем, находящихся в стационарных состояниях, наиболее важное значение приобретает вопрос о *форме условий состояний* этих систем. Постепенно обобщая упоминавшуюся в § 1 формулу Планка $E_n = nh\omega_0$ для энергии n-го состояния гармонического осциллятора [46], различные авторы пришли к выводу, что *для периодической системы в стационарных состояниях переменные действия* $J_1, \ldots, J_r$ *должны быть целыми кратными постоянной Планка* h:

$$J_1 = n_1 h, \quad J_2 = n_2 h, \ldots, \quad J_3 = n_s h. \tag{II}$$

Целые числа $n_1, \ldots, n_s$, характеризующие стационарные состояния многократно периодической системы, называются *квантовыми числами*. Их число равно степени периодичности системы, т. е. s. Условиями (II), известными под названием *условий состояния*, совокупность квантовых состояний системы определяется однозначно, поскольку линейному преобразованию переменных действия с целочисленными коэффициентами и определителем, равным 1 (в этом состоит единственный произвол, еще сохранившийся при выборе этих переменных), соответствует аналогичное преобразование квантовых чисел, причем получающиеся в результате преобразования новые квантовые числа будут целыми, если целыми были исходные квантовые числа, и наоборот.

Кратко остановимся здесь на истории вывода условий состояния (II). Первое обобщение формулы Планка для гармонического осциллятора принадлежит Дебаю [47], применившему квантовое условие

$$\oint p\,dq = nh$$

к механической системе с одной степенью свободы для случая несинусоидальных колебаний (интеграл берется по замкнутой траектории). Затем Бор [48] в своей основополагающей работе о спектре атома водорода (1913 г.) установил условие (46) для чисто периодической системы со многими степенями свободы и подчеркнул, что в случае, если рассматриваемая траектория остается чисто периодической и при учете релятивистской зависимости массы от скорости, условие (46) следует заменить эквивалентным условием (45). Условие Бора особенно просто записывалось для круговых траекторий: оно означало, что момент количества движения электрона равен целому кратному величины $h/2\pi$ [49].

---

[46] В этом и в двух следующих параграфах мы сначала будем пренебрегать нулевой энергией осциллятора, о которой говорилось в § 1. О ней пойдет речь в § 9.

[47] *P. Debye*. Vorträge beim Wolfskehl-Kongreß in Göttingen, 1913.

[48] *N. Bohr*. Philos. Mag., 1913, 26, 1. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 84.— *Ред.*); *N. Bohr*. Abhandlungen über Atombau, Abh. I, 1921.

[49] На значение момента количества движения для квантованных круговых траекторий указывал еще Никольсон (*J. W. Nicholson*. Mouthly Notices, 1912, 72, 677).

Затем квантовые условия можно было обобщить на случай не чисто периодических систем. Простейшей системой такого рода является гармонический анизотропный осциллятор с двумя степенями свободы и различными значениями упругой постоянной по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Поскольку наиболее общий случай движения такой системы всегда допускает разложение на две независимые составляющие по обоим выделенным направлениям, не возникало никаких сомнений в том, что для каждой из этих составляющих движения в отдельности можно применять условие Планка $E = nh\omega$. Если энергию и собственную частоту проекций движения на эти направления обозначить соответственно E_1, ω_1 и E_2, ω_2, то

$$E_1 = n_1 h\omega_1, \qquad E_2 = n_2 h\omega_2, \qquad E = E_1 + E_2. \tag{49}$$

Важный прогресс был достигнут в 1915 г. Планком [50]. Он исходил из рассмотрения фазового пространства $(p_\varkappa, q_\varkappa)$, служащего естественным вспомогательным средством в статистических приложениях теории, и попытался для случая, когда система с f степенями свободы допускает f однозначных и регулярных интегралов движения, произвести разбиение фазового пространства на области объема h^f с помощью поверхностей, образуемых интегралами движения $F(p_\varkappa, q_\varkappa) = \text{const}$. Стационарные состояния отвечали f-мерным сечениям этих поверхностей и характеризовались f квантовыми числами. Почти в то же самое время Вильсон [51] попытался записать квантовые условия квантования системы с f степенями свободы в форме

$$\int p_\varkappa dq_\varkappa = n_\varkappa h,$$

где интеграл берется по траектории. И хотя Вильсон не смог указать, каким образом следует выбирать координаты в общем случае, тем не менее ему удалось вычислить интеграл для задачи о спектре водорода (один электрон, находящийся под действием силы кулоновского притяжения со стороны ядра) в наиболее естественных для этой задачи полярных координатах r, φ. Тогда как работа Вильсона все же не позволила объяснить закономерности строения водородного спектра, Зоммерфельду [52] удалось сделать решающий шаг, показав, что при учете релятивистской зависимости массы электрона от скорости условия

$$\oint p_r dq_r = n_r h, \qquad \oint_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = kh \tag{50}$$

приводят к объяснению тонкой структуры спектра атома водорода (см. § 21). Ясно, что условия (50) должны выполняться и в общем случае

---

[50] *M. Planck.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, 17, 407, 438; Ann. Phys., 1916, 50, 385.

[51] *W. Wilson.* Philos. Mag., 1915, 29, 795; 1916, **31**, 156.

[52] *A. Sommerfeld.* München. Ber., 1915, S. 425, 459; 1916, S. 131; Ann. Phys., 1916, **51**, 1.

(невырожденного) центрального движения, т. е. движения частиц под действием центральной силы (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5). В первом условии интегрирование производится по полному циклу изменения радиус-вектора r от его минимального значения (в перигее) до максимального значения (в апогее) и снова до минимального значения. Величина $p_r = \dot{r}$ означает радиальный импульс. Импульс, канонически-сопряженный с полярным углом φ, равен p_φ и совпадает с сохраняющимся во время движения значением момента количества движения обращающейся частицы. Эпштейн [53], рассмотрев механические системы, допускающие при соответствующем выборе координат разделение переменных, и записав в разделяющихся переменных квантовые условия в форме (48), с успехом применил их к решению задачи об эффекте Штарка для линий бальмеровской серии (см. § 22). Наконец, Зоммерфельд [54] и Дебай [55] использовали квантовые условия для объяснения эффекта Штарка, при этом оба автора исходили из канонической формы уравнений движения, хотя силы зависели от скорости частиц (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5).

В то время как во всех названных до сих пор работах основную роль играло положение траекторий в фазовом пространстве, Шварцшильд [56] одновременно с Эпштейном развил теорию эффекта Штарка, в которой при формулировке квантовых условий решающее значение придавалось *свойствам периодичности* траекторий и вводились угловые переменные и соответствующие сопряженные им переменные действия. Шварцшильд обратил внимание на то, что в случае вырожденной системы нельзя однозначно задать переменные действия, число которых превосходит число периодов системы s, и ввел для таких систем лишь s квантовых условий и квантовых чисел. Его метод развил Бюргерс [57], который уточнил нормировку абсолютных значений переменных действия $J_1, \ldots, J_s$ и предложил общую форму (43) определения этих переменных для многократно периодических систем.

На существование тесной связи между свойствами периодичности траектории механической системы и ее квантовотеоретическими свойствами указал принцип соответствия, сформулированный Бором [58], который

---

[53] *P. S. Epstein.* Ann. Phys., 1916, 50, 489. Относительно связи приведенной в этой работе формы квантовых условий с идеями Планка см.: *P. S. Epstein.* Berlin. Ber., 1918, S. 435.

[54] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, 17, 491.

[55] *P. Debye.* Phys. Z., 1916, 17, 507.

[56] *K. Schwarzschild.* Berlin. Ber., 1916, S. 548. См. также *P. Epstein.* Ann. Phys., 1916, 51, 168.

[57] *J. M. Burgers.* Dissert. Haarlem, 1918.

[58] *N. Bohr.* Kopenhag. Ber., 1918. В немецком переводе эта работа вышла под названием «О квантовой теории линейчатых спектров» (Über die Quantentheorie der Linienspektren, 1923). В дальнейшем при ссылках мы будем обозначать эту работу «Q. d. L.». Термин «принцип соответствия» впервые появился в работе Бора, опубликованной в Z. Phys., 1920, 2, 423. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 247.— *Ред.*). Принцип соответствия разбирается во втором из трех докладов Бора (см. Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 2 Aufl., 1924).

мы обсудим более подробно в § 9. Из этого принципа следует, что в случае вырожденной системы истинным является лишь квантовое правило Шварцшильда, согласно которому число характеризующих такую систему квантовых чисел совпадает с числом ее независимых периодов. Развив метод секулярных возмущений (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5) и применив его к квантованию вырожденных систем, возмущаемых слабыми полями, Бор показал, что возникающие при таких возмущениях новые квантовые числа определяются характером самих возмущений [59].

Принцип соответствия, как и рассматриваемый в следующем параграфе адиабатический принцип, в какой-то мере можно считать физическим обоснованием квантовых условий периодических систем в форме (II), поскольку эти условия представляют собой записанные в наиболее простом виде требования, которым должны удовлетворять системы, чтобы для них выполнялись оба принципа. С другой стороны, основное допущение квантовой теории периодических систем (о том, что классическая механика пригодна для стационарных состояний таких систем), как уже упоминалось, имеет, по-видимому, лишь ограниченную область применимости. Поэтому в дальнейшем при обсуждении специальных проблем строения атома мы будем использовать те или иные допущения теории периодических систем лишь в случае крайней необходимости и будем опираться в основном на более общие принципы (например, на принцип соответствия). (Относительно допускаемых этим принципом возможностей изменения условий состояния см. § 9.)

§ 7. Адиабатический принцип

Как уже неоднократно подчеркивалось, классическая механика становится заведомо неприменимой в тех случаях, когда на атомную систему действуют быстропеременные внешние поля (с этими случаями мы встречаемся, например, когда атом сталкивается с электроном или находится во внешнем поле излучения). Однако разумно считать, что классическая механика в той мере, в какой она применима к описанию стационарных состояний, пригодна и для описания некоторых бесконечно медленных, равномерных преобразований. По аналогии с термодинамикой мы будем называть такие преобразования адиабатическими. В этом допущении и состоит физический смысл сформулированного Эренфестом [60] адиабатического принципа [61]. Под адиабатическим преобразованием мы понимаем такое изменение какого-нибудь параметра системы (например, собствен-

---

[59] Новое обсуждение основных постулатов квантовой теории в связи с принципом соответствия см. в работе Бора «Grundpostulate der Quantentheorie», опубликованной в Z. Phys., 1923, **13**, 117 (в дальнейшем при ссылках на эту работу мы будем обозначать ее «G. d. Q.»).

[60] *P. Ehrenfest*. Ann. Phys., 1916, **51**, 327. Ссылки на более старые работы даны в обзорной статье Эренфеста, опубликованной в «Naturwissenschaften», 1923, **11**, 543. (Русск. перев.: *П. Эренфест*. Относительность, кванты, статистика. М., 1972, стр. 58.— *Ред.*).

[61] В работе Н. Бора «Q. d. L.» (ч. I) этот принцип был назван «принципом механической преобразуемости».

ной частоты осциллятора, заряда притягивающего электрон ядра, напряженности внешних полей), при котором справедливы те же уравнения движения (в координатах $p_\varkappa$, $q_\varkappa$), что и при постоянном значении варьируемого параметра (обозначим его a). Иначе говоря, скорость изменения параметра со временем $\dot{a}$ не должна явно входить в уравнения движения. Кроме того, преобразование должно происходить настолько медленно, чтобы при изменении параметра a на конечную величину за очень большой промежуток времени в окончательном результате можно было пренебречь величинами порядка $\ddot{a}$. Наконец, преобразование должно быть равномерным, т. е. происходить независимо от того, в какой фазе движения находится система. (Относительно математической формулировки этих условий и вычисления адиабатических преобразований см. «Handbuch der Physik», Bd. 5.)

В адиабатическом принципе содержится также условие, которому должны удовлетворять правила квантования, позволяющие находить стационарные состояния периодических систем. Действительно, как следует непосредственно из основных постулатов квантовой теории, при адиабатических преобразованиях (если пренебречь процессами излучения) атом должен все время оставаться в одном и том же стационарном состоянии. Если применение классической механики к адиабатическому преобразованию должно, как того требует адиабатический принцип, приводить к правильному результату, то *условия квантования должны быть инвариантными относительно этого преобразования*. Как показали исследования Эренфеста [62], Бюргерса [63] и Круткова [64] (более подробно работы этих авторов изложены в «Handbuch der Physik», Bd. 5), последнее утверждение действительно справедливо для условий состояния, записанных в форме (II), если адиабатическое преобразование переводит одну периодическую систему в другую, также периодическую, и при этом не происходит вырождения системы, т. е. уменьшения числа ее периодов.

Последнее ограничение связано с тем, что число периодов многократно периодической системы совпадает с размерностью тех областей фазового пространства, которые всюду плотно заполнены траекториями системы. Если рассматриваемая система очень близка по своим свойствам к системе с меньшим числом периодов, то время, необходимое для того, чтобы ее траектории достаточно плотно заполнили соответствующую s-мерную область, очень велико (для системы с меньшим числом периодов, в окрестности которой лежит рассматриваемая система, время в пределе было бы бесконечно велико). За это время параметр a системы успевает претерпеть заметные изменения. Условие бесконечно медленного протекания адиабатического процесса (имеется в виду, что адиабатический процесс протекает бесконечно медленно по сравнению с периодами, соответствующими частотам $\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s}$ системы), очевидно, не выполняется, если

[62] См. прим. 60.
[63] *J. M. Burgers*. Versl. Akad. Amsterdam, 1917, 25, 849, 918, 1055.
[64] *Ю. А. Крутков*. Versl. Akad. Amsterdam, 1918, 27, 908.



В. Паули в студенческие годы

эти частоты за конечный промежуток времени обращаются в нуль [65]. В этом случае инвариантными остаются лишь те переменные действия J_r, которые отвечают основным частотам системы, не обращающимся в нуль. Если при адиабатическом преобразовании происходит переход от вырожденной системы к невырожденной, то стационарные состояния, соответствующие отсутствовавшим ранее условиям квантования $J = nh$, устанавливаются немеханическим путем. (В качестве примера такого перехода можно упомянуть рассматриваемое в § 11 квантование направления). Новые состояния содержатся среди состояний, получающихся при действии на вырожденную систему адиабатического преобразования; но для их выделения необходимо произвести дополнительный квантово-теоретический отбор.

Физический смысл адиабатического принципа состоит прежде всего в том, что в тех случаях, когда никаких теоретических предположений относительно общего вида условий состояния заранее не делается, он позволяет свести рассмотрение общего случая к рассмотрению таких условий особенно простой механической системы, которая переходит в заданную систему в результате адиабатического преобразования. Так, согласно адиабатическому принципу, из условий состояния (49) для анизотропного осциллятора следует, что условия состояния в форме (II) выполняются для всех систем, в которые анизотропный осциллятор переходит под действием адиабатического преобразования, переводящего периодическую систему в периодическую с тем же числом периодов и исключающего вырождение даже на промежуточном этапе. Именно таким образом квантовые условия (50) для центрального движения удается свести (правда, с помощью еще одного дополнительного предположения — о том, что магнитное поле направлено по нормали к плоскости движения) к квантовым условиям (49) для ангармонического осциллятора. (Более подробно см. заключительную часть § 8.) Другим примером применения адиабатического принципа может служить предложенный Дебаем вывод квантовых состояний ангармонического линейного осциллятора при адиабатическом изменении квазиупругого силового поля непосредственно из формулы Планка для линейного гармонического осциллятора.

Еще одно физическое приложение адиабатического принципа, на которое обращал особое внимание Бор [66], связано с возможностью вычисления значений энергии стационарных состояний периодических систем в рамках классической теории. Эта возможность не следовала бы логически из применимости классической механики к описанию движения частиц,

---

[65] Обращение в нуль частот $\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s}$ означает, что основные частоты $\nu_1, \ldots, \nu_s$ системы соизмеримы. Случай соизмеримых частот исследовал Лауэ (*M. v. Laue*. Ann. Phys., 1925, **76**, 619). Из полученных им результатов следует, что даже при бесконечно медленном изменении параметра и отсутствии сингулярностей переменные действия обладают адиабатической инвариантностью далеко не во всех случаях.

[66] *H. Bohr*. Q. d. L., Teil I, S. 10; G. d. Q., S. 133.

находящихся в стационарных состояниях, если бы классическая механика не позволяла сравнивать значения энергии различных квантовых состояний системы. Такое сравнение становится возможным, если рассматриваемую систему с помощью адиабатического преобразования можно перевести в другую систему, у которой значения энергии в различных квантовых состояниях отличаются лишь на бесконечно малую величину. При этом работу, которую необходимо произвести над системой или которую должна совершить сама система, следует вычислять по правилам классической механики, используя различные квантовые состояния первоначально заданной системы в качестве начальных данных. Например, гармонический осциллятор можно перевести в систему, собственная частота которой практически равна нулю, а энергию рассматриваемого состояния с достаточной точностью можно положить равной энергии состояния покоя. Точно так же резерфордовский атом с ядром, обладающим определенным зарядом, и электроном можно адиабатически перевести в атом с весьма малым зарядом ядра так, что в конечном состоянии энергия его будет практически равна энергии полностью оторванного от ядра покоящегося электрона.

§ 8. Статистические веса стационарных состояний

Помимо перечисленных выше приложений адиабатических преобразований, содержащих то или иное утверждение о применимости классической механики, эти преобразования позволяют также делать чисто термодинамические заключения относительно статистических весов квантовых состояний, являющихся следствием распределения (6) атомов по квантовым состояниям при тепловом равновесии. Эренфест [67] показал, что согласие между опирающейся на распределение (6) квантовой статистикой и вторым началом термодинамики существует лишь в том случае, если статистические веса квантовых состояний инвариантны относительно адиабатических преобразований. При выводе был использован лишь закон сохранения энергии; классическая же механика к адиабатическим преобразованиям не применялась. Кроме того, сначала предполагалось, что при этом преобразовании никакие два состояния не должны совпадать. Особый случай, исключаемый этим предположением, мы рассмотрим позднее.

Условие инвариантности статистических весов позволяет свести их определение к рассмотрению статистических весов состояний особенно простых систем. Планк считал, что статистические веса всех стационарных состояний линейного гармонического осциллятора равны. Исходя из этого предположения, он с помощью формул (2) и (6) получил для средней

---

[67] *P. Ehrenfest*. Phys. Z., 1914, 15, 660. См. также *A. Einstein*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1914, 16, 820. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 328.— *Ред.*); *N. Bohr*. Q. d. L., S. 11, 16, 34—37; G. d. Q., 1 Kap., 15, S. 135—139.

энергии таких осцилляторов, находящихся в тепловом равновесии, выражение

$$\overline{E} = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (51)$$

где ν — собственная частота осциллятора. Эта формула получила убедительное подтверждение в экспериментах по определению температурной зависимости удельной теплоемкости твердых тел при низких температурах. Те же эксперименты можно рассматривать и как подтверждение гипотезы Планка о равенстве статистических весов квантовых состояний осциллятора. Возникает мысль о введении аналогичной гипотезы относительно статистических весов квантовых состояний анизотропного гармонического осциллятора с двумя или тремя степенями свободы. Принятие такой гипотезы, согласно адиабатическому принципу Эренфеста, означает равенство статистических весов различных квантовых состояний всех систем, в которые анизотропный осциллятор можно перевести с помощью адиабатического преобразования.

Итак, мы естественно подошли к гипотезе *о равенстве статистических весов различных квантовых состояний всех невырожденных периодических систем*. При этом предположении выполняется условие, согласно которому статистическое распределение квантовой теории

$$W_{n_1 \ldots n_f} = C \exp\left(-\frac{E_{n_1 \ldots n_f}}{kT}\right) \quad (52а)$$

в пределе очень больших квантовых чисел переходит в статистическое распределение классической теории. Последнее соответствует постоянной априорной вероятности в фазовом пространстве переменных $p_\varkappa$, $q_\varkappa$ и определяется выражением

$$W(p, q)\, dp_1 \ldots dp_f dq_1 \ldots dq_f = Ce^{-\frac{E(p,q)}{kT}} dp_1 \ldots dp_f. \quad (52б)$$

Однако элемент объема фазового пространства с помощью переменных действия $J_1, \ldots, J_f$ и угловых переменных $w_1, \ldots, w_f$ можно записать и в виде

$$dp_1 \ldots dq_f = dJ_1 \ldots dJ_f dw_1 \ldots dw_f,$$

поскольку переход от переменных (p, q) к переменным (J, w) является каноническим преобразованием, а определитель канонического преобразования всегда равен 1. (Существенное значение имеет то обстоятельство, что число переменных J совпадает с f и, следовательно, система невырождена.) Если учесть, что каждая механическая траектория всюду

плотно заполняет f-мерный единичный куб в пространстве угловых переменных w, а значения переменных J, соответствующие стационарным состояниям, эквидистантны в силу условий состояния (II), то с необходимостью следует вывод: для достаточно большой области фазового пространства, которая содержит достаточно много стационарных состояний, число таких состояний, принадлежащих рассматриваемой области фазового пространства, пропорционально ее величине. Поскольку в пределе очень больших квантовых чисел энергия системы в такой области лишь незначительно изменяется по сравнению со своим значением, мы заключаем, что в рассматриваемом пределе осуществляется нужное нам совпадение квантовотеоретического распределения (52а) с классическим распределением (52б). Наоборот, приняв за исходную гипотезу равенство статистических весов квантовых состояний невырожденных систем, мы сможем наиболее просто удовлетворить требованию об асимптотическом совпадении распределений (52а) и (52б).

Перейдем теперь к статистическим весам квантовых состояний вырожденных систем. Последние всегда можно рассматривать (вообще говоря, даже многими способами) как предельный случай невырожденных систем, возникающих из исходной системы при наложении внешнего поля. При этом каждое квантовое состояние исходной системы вследствие появления новых условий квантования расщепляется на несколько состояний. Можно потребовать, *чтобы статистический вес стационарного состояния вырожденной системы был равен сумме статистических весов тех квантовых состояний, которые принадлежат невырожденным системам и из которых в пределе при вырождении возникает первое состояние*. Такое требование необходимо потому, что в противном случае при тепловом равновесии энтропию вырожденной системы наложением сколь угодно слабого поля можно было бы изменить на конечную величину, а это противоречило бы второму началу термодинамики. Точно так же противоречила бы второму началу термодинамики и зависимость статистического веса состояний вырожденной системы от способа осуществления предельного перехода от невырожденной системы к вырожденной. Сформулированное выше требование следует в особенности иметь в виду в тех случаях, когда некоторые значения квантовых чисел необходимо исключать как не соответствующие стационарным состояниям (см. § 23 и 26).

Поясним способ вычисления статистических весов квантовых состояний вырожденной системы на примере гармонического осциллятора с двумя степенями свободы и заданной фиксированной плоскостью движения частиц. Значения энергии, отвечающие стационарным состояниям такого осциллятора, очевидно, определяются формулой

$$E_n = nh\omega_0.$$

Форма соответствующего гармонического колебания остается неопределенной. Если мы превратим осциллятор в анизотропный (сделав частоты собственных колебаний по двум взаимно перпендикулярным направлениям слегка отличающимися друг от друга), то квантовые условия (49),

определяющие энергию линейных составляющих колебания по этим направлениям, останутся в силе. Тогда, очевидно,

$$n = n_1 + n_2.$$

Таким образом, одно состояние плоского изотропного гармонического осциллятора с квантовым числом, равным n, при слабой анизотропии расщепляется на $n + 1$ различных состояний, которым соответствуют значения квантового числа n_1 (или n_2), равные 0, 1, . . ., n. Следовательно, *в рассматриваемом примере статистический вес пропорционален* $n + 1$.

К аналогичному результату мы придем, если рассмотрим плоский гармонический осциллятор как предельный случай плоского ангармонического осциллятора, возникающего при наложении на первый осциллятор слабого центрального поля, которое изменяется с расстоянием по иному закону, чем обычное квазиупругое поле. Для центральных движений справедливы условия состояния (50), позволяющие, в частности, фиксировать соответствующий траектории момент импульса. Поскольку при гармонических эллиптических колебаниях плоского изотропного осциллятора радиус-вектор через половину периода принимает свое исходное значение, в предельном случае изотропии квантовое число n, определяющее значение энергии, задается выражением

$$n = 2n_r + |k|.$$

Здесь величина n_r положительна, а квантовое число k момента импульса в зависимости от направления вращения частиц может принимать как положительные, так и отрицательные значения. При таком подходе состояние плоского гармонического осциллятора, характеризуемое определенным значением квантового числа n, также расщепляется на $n + 1$ состояний. При этом если n задано и четно, то k принимает значения 0, ± 2, ± 4, . . ., $\pm n$, а n_r — значения 0, 1, 2, . . ., $n/2$; при нечетном же n число k принимает значения ± 1, ± 3, ± 5, . . ., $\pm n$, а n_r — значения 0, 1 , ..., $(n - 1)/2$.

Эти состояния ангармонического изотропного осциллятора полностью отличаются от состояний гармонического изотропного осциллятора, поскольку траектория частицы в первом случае всюду плотно заполняет кольцо, а во втором — прямоугольник. Однако, как показал Бюргерс [68], обе эти системы можно перевести друг в друга с помощью адиабатического преобразования. Для этого сначала нужно наложить магнитное поле, направленное под прямым углом к плоскости движения, затем уничтожить анизотропию, далее сделать центральное поле ангармоническим и, наконец, снова выключить магнитное поле. При всех этих действиях исходная система будет оставаться периодической и не будет вырождаться ни на одном из промежуточных этапов. Между стационарными состояниями рассматриваемых систем существует однозначное соответствие, которое Бюргерс предложил устанавливать по следующему рецепту: взяв два

[68] *J. M. Burgers.* Dissert. Haarlem, 1918, S. 124.

соответствующих друг другу состояния, нужно положить радиальное квантовое число ангармонического осциллятора равным наименьшему из двух квантовых чисел n_1, n_2 анизотропного гармонического осциллятора, а азимутальное квантовое число k положить равным $n_1 - n_2$.

§ 9. Принцип соответствия

Установленный Бором [69] принцип соответствия вскрывает глубокую связь между процессами перехода атомной системы из одного стационарного состояния в другое, обусловливающими испускание излучения, и характером движения в самих стационарных состояниях. Принцип соответствия Бора можно рассматривать как логическое обобщение постулируемой в классической теории упрощенной зависимости между свойствами излучения и движением испускающей его частицы (например, частота испускаемого излучения в классической теории просто совпадала бы с частотой обращения электронов).

При установлении этого принципа Бор исходил из рассмотрения области больших квантовых чисел, в которой свойства различных квантовых состояний рассматриваемой системы, в частности значения энергии, отличаются сравнительно мало. Кроме того, в рассмотрение включались лишь такие процессы перехода, при которых изменения квантовых чисел были малы по сравнению с самими числами. *Следует предположить, что в рассматриваемой Бором области статистические утверждения квантовой теории асимптотически во всех отношениях совпадают со статистическими утверждениями классической теории.* Лишь при таком предположении становится понятным, что классическая теория оказывается пригодной для описания столь широкого круга явлений природы. Таким образом, мы должны потребовать, чтобы в рассмотренном Бором предельном случае, несмотря на принципиальное различие в механизме испускания и поглощения, постулируемом как в квантовой, так и в классической теории, обе теории приводили к одинаковым результатам относительно частоты, поляризации и интенсивности излучения, испущенного или поглощенного большим числом атомов. Это требование налагает на стационарные состояния атомной системы и на вероятности переходов определенные условия, которые должны выполняться в рассмотренном предельном случае. Мы ограничимся пока одними лишь периодическими системами.

Прежде всего нас будут интересовать частоты испущенного излучения. Согласно квантовой теории, они определяются условием частот (I), утверждающим, что

$$h\nu_{\text{кв}} = E(n_1', \ldots, n_s') - E(n_1'', \ldots, n_s'').$$

Поскольку в рассматриваемом нами случае разности $n_r' - n_r''$ малы по

---

[69] См. прим. 58 и 59.

сравнению с n_r', условие частот можно представить в виде

$$\nu_{\text{кв}} \sim \frac{\partial E}{\partial J_1}(n_1' - n_1'') + \frac{\partial E}{\partial J_2}(n_2' - n_2'') + \ldots + \frac{\partial E}{\partial J_s}(n_s' - n_s''),$$

где $J_1, \ldots, J_s$ — переменные действия, которые в стационарных состояниях в силу условий (II) являются целыми кратными кванта действия

$$J_r = nh.$$

Отсюда $J_r' - J_r'' = (n_r' - n_r'')h$. С другой стороны, согласно классической теории, частоты излучения, испущенного системой, совпадают с частотами обращения частиц, определяемыми выражением (40):

$$\nu_{\text{кл}} = \tau_1\nu_1 + \ldots + \tau_s\nu_s,$$

где $\nu_1, \ldots, \nu_s$ — основные частоты соответствующей механической траектории, а целые (положительные или отрицательные) числа $\tau_1, \ldots, \tau_s$ означают число обертонов или комбинационных колебаний. Правда, согласно классической теории, говорить о точных частотах испущенного света вообще не имеет смысла, поскольку при излучении запас энергии системы и, следовательно, ее частоты непрерывно изменяются. Однако мы будем считать, что интенсивность классического излучения достаточно мала и энергия системы заметно изменяется лишь после очень большого числа периодов. Это позволит нам применить к частотам испущенного излучения выражение (40) (см. также § 13). Сравнение классической и квантовой частот $\nu_{\text{кл}}$ и $\nu_{\text{кв}}$ показывает, что в пределе больших квантовых чисел квантовотеоретический спектр испущенного света (т. е. набор значений $\nu_{\text{кв}}$), вычисленный по формулам (44) или (44′), действительно совпадает с классическим спектром. Отсюда мы заключаем, во-первых, что с принятой выше точки зрения существования соотношений (44) для переменных действия J_r, входящих в условие (II) и определяющих тем самым квантовые состояния системы, необходимо требовать по крайней мере при больших значениях переменных действия; при этом для периодических систем условия состояния (II) согласуются с требованием об асимптотическом совпадении классического и квантовотеоретического спектров испущенного света в пределе больших квантовых чисел. Во-вторых, мы видим, что каждому процессу перехода, сопровождающемуся изменением квантовых чисел на $n_1' - n_1'', \ldots, n_s' - n_s''$, можно поставить в соответствие вполне определенное гармоническое колебание в движении атома. Соответствующая данному процессу перехода компонента колебания обладает тем свойством, что в пределе больших квантовых чисел ее частота становится асимптотически равной частоте, которая согласно условию (I) должна быть испущена в том же процессе перехода в соответствии с квантовой теорией. Эта частота определяется соотношениями

$$\tau_1 = n_1' - n_1'', \ldots, \qquad \tau_s = n_s' - n_s'', \tag{53}$$

выражающими тот факт, что изменения квантовых чисел, обусловленные данным процессом перехода, равны коэффициентам соответствующего комбинационного колебания.

Перейдем теперь к рассмотрению интенсивности и поляризации испущенных системой спектральных линий. Если расстояния между частицами атомной системы малы по сравнению с длиной волны испущенного излучения, то энергия, излученная в единицу времени, согласно классической теории, определяется второй производной по времени (ускорением) полного электрического момента $\mathfrak{P}$ системы:

$$-\frac{dE}{\partial t}=\frac{2}{2c^3}\overline{\ddot{\mathfrak{P}}^2}. \qquad (54)$$

Здесь усреднение производится по периоду обращения частиц. Чтобы получить распределение излученной энергии по частотам $\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s}$, определяемым формулой (40), полный электрический момент $\mathfrak{P}$ системы необходимо разложить в ряд Фурье

$$\mathfrak{P}=\frac{1}{2}\sum_{\tau_1,\ldots,\tau_s=-\infty}^{+\infty}\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}\exp\left[2\pi i\left(\tau_1\nu_1+\ldots+\tau_s\nu_s\right)\right]. \qquad (55)$$

Коэффициент $\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}$ в разложении (55) представляет собой комплексный вектор; однако векторы $\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau}$ и $\mathfrak{C}_{-\tau_1\ldots-\tau_s}$ являются комплексно-сопряженными и полный электрический момент $\mathfrak{P}$ системы в целом веществен. Если компоненты вектора $\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}$ по направлению осей x, y и z записать в виде

$$\mathfrak{C}_{\tau,x}=|\mathfrak{C}_{\tau,x}|\,e^{i\delta_x},\ \ldots,\ \mathfrak{C}_{\tau,z}=|\mathfrak{C}_{\tau,z}|\,e^{i\delta_z},$$

то при записи в вещественном виде x-компонента отдельно взятого колебания (определенный набор значений $\tau_1,\ldots,\tau_s$, взятый вместе с набором, отличающимся от первого лишь знаком $-\tau_1,\ldots,-\tau_s$) имела бы вид

$$|\mathfrak{C}_{\tau,x}|\cos\left(2\pi\nu_{\tau_1\ldots\tau_s}t+\delta_x\right);$$

аналогичные формулы были бы справедливы и для y- и z-компонент. Таким образом, модули комплексных компонент $\mathfrak{C}_{\tau,x}$, $\mathfrak{C}_{\tau,y}$, $\mathfrak{C}_{\tau,z}$ определяют амплитуды линейных компонент колебаний, а полярные углы δ_x, δ_y, δ_z — фазы колебаний. Форма колебаний в общем случае эллиптическая и определяется отношением величин

$$\mathfrak{C}_{\tau,x}:\mathfrak{C}_{\tau,y}:\mathfrak{C}_{\tau,z},$$

т. е. отношением модулей

$$|\mathfrak{C}_{\tau,x}|:|\mathfrak{C}_{\tau,y}|:|\mathfrak{C}_{\tau,z}|$$

и разностями фаз

$$\delta_x-\delta_y,\qquad \delta_y-\delta_z,$$

в то время как полная интенсивность колебания пропорциональна величине

$$|\mathfrak{C}_\tau|^2 = |\mathfrak{C}_{\tau,x}|^2 + |\mathfrak{C}_{\tau,y}|^2 + |C_{\tau,z}|^2. \tag{56}$$

В частности, для линейного колебания в направлении, параллельном оси z,

$$\mathfrak{C}_{\tau,x} = \mathfrak{C}_{\tau,y} = 0.$$

Для колебания с левой круговой поляризацией в плоскости xy

$$\mathfrak{C}_{\tau,y} = -i\mathfrak{C}_{\tau,x} = \mathfrak{C}_{\tau,x}e^{-i\frac{\pi}{2}},$$

т. е.

$$|\mathfrak{C}_{\tau,y}| = |\mathfrak{C}_{\tau,x}|, \quad \delta_y - \delta_x = -\frac{\pi}{2}.$$

Этот тип колебаний можно представить в виде

$$\mathfrak{P}_x + i\mathfrak{P}_y = \mathrm{Re}\,\mathfrak{C}_{\tau_1..\tau_s} \exp(2\pi i \nu_{\tau_1...\tau_s} t),$$

где $\mathrm{Re}\mathfrak{C}$ — вещественная часть некой скалярной величины — $\mathfrak{C}_{\tau_1..\tau_s}$. Записав вещественную и мнимую части отдельно, получим

$$\mathfrak{P}_x = \mathfrak{C}_\tau \cos(2\pi\nu_{\tau_1..\tau_s} t + \delta), \quad \mathfrak{P}_y = \mathfrak{C}_\tau \sin(2\pi\nu_{\tau_1..\tau_s} + \delta).$$

Если колебание в плоскости xy имеет противоположную (правую) поляризацию, необходимо лишь изменить знак y-компоненты.

Испущенную в единицу времени энергию излучения с определенными частотами $\nu_{\tau_1...\tau_s}$, определяемыми по формуле (40), найдем, подставив в (54) вместо $\mathfrak{P}$ соответствующую гармонику. С учетом соотношения (56) получим

$$-\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\nu_1,..\nu_s} = \frac{(2\pi\nu_{\tau_1...\tau_s})^4}{3c^3} |\mathfrak{C}_{\tau_1..\tau_s}|^2. \tag{57}$$

Далее мы должны потребовать, чтобы в пределе больших квантовых чисел интенсивность спектральных линий, вычисляемая в классической теории по параметрам движения системы, совпадала с усредненной по большому числу атомов квантовотеоретической интенсивностью. Согласно условию (II) последняя определяется вероятностью перехода $A_{n_r''}^{n_r'}$, поэтому в пределе очень больших квантовых чисел эта вероятность должна удовлетворять условию

$$A_{n_r''}^{n_r'} h\nu_{\text{кв}} \sim \frac{(2\pi\nu_{\tau_1..\tau_s})^4}{3c^3} |\mathfrak{C}_{\tau_1..\tau_s}|^2, \tag{58}$$

где $|\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}|^2$ означает квадрат амплитуды гармоники колебания электрического момента атома, соответствующего согласно формуле (53) процессу перехода из состояния $(n_1', \ldots, n_s')$ в состояние $(n_1'', \ldots, n_s'')$. Точно так же поляризация в пределе очень больших квантовых чисел должна совпадать с поляризацией, вычисляемой на основе классической теории, при рассмотрении движения в состоянии с вектором $\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}$.

Как при испускании, так и при поглощении предсказания классической и квантовой теорий относительно среднего поведения большого числа атомов должны совпадать при переходе к пределу больших квантовых чисел. Как уже упоминалось в § 2, индуцированные процессы испускания и поглощения были введены в рассмотрение еще на основе классических представлений о поведении атомной системы. Если на атомную систему падает излучение, содержащее частоту линии поглощения, то, согласно классической теории, его энергия либо возрастает, либо убывает в зависимости от разности фаз между падающим излучением и движением в атоме. Совпадение между «усредненным» поведением атома, предсказываемым квантовой и классической теориями, достигается лишь при условии, если средний квадрат флуктуации энергии $\overline{\Delta^2}$, вызванной облучением атомной системы в течение интервала времени τ, и в той и в другой теории одинаков. Если учесть, что частоты и вероятности индуцированных переходов с испусканием $n_r \to n_r - \tau_r$ и с поглощением $n_r \to n_r + \tau_r$ в пределе больших квантовых чисел (асимптотически) совпадают, то в рамках квантовой теории мы сразу же получаем, что упоминавшийся выше квадрат флуктуации равен произведению числа индуцированных процессов перехода, происходящих за интервал времени τ (в обоих направлениях) и отвечающих интересующей нас частоте ν, и квадрата $(h\nu)^2$ энергии, передаваемой в данном процессе:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = (h\nu)^2 \left(B_{n_r-\tau_r}^{n_r} + B_{n_r+\tau_r}^{n_r}\right) \rho_\nu \sim 2\,(h\nu)^2\, B_{n_r-\tau_r}^{n_r} \rho_\nu. \tag{59}$$

Чтобы убедиться в правильности последнего выражения, достаточно воспользоваться формулой (16) и учесть, что отношение статистических весов состояний, характеризуемых квантовыми числами n_r и $n_r + \tau_r$ или $n_r - \tau_r$, в рассматриваемом нами пределе асимптотически равно 1. С другой стороны, в рамках классической теории элементарные выкладки дают для того же квадрата флуктуации значение

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{4\pi^3}{3} \nu^2\, |\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}|^2 \rho_\nu, \tag{60}$$

где $|\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}|^2$, как и прежде, означает квадрат амплитуды гармоники электрического момента, отвечающей переходу с частотой ν. Сравнивая правые части соотношений (59) и (60), получаем асимптотическое выражение для вероятности перехода $B_{n_r''}^{n_r'}$, справедливое в пределе больших

квантовых чисел:

$$B_{n_r''}^{n_r'} \sim \frac{1}{h^2}\frac{2\pi^3}{3}\,|C_{\tau_1\ldots\tau_s}|^2. \tag{61}$$

Здесь значения индексов $\tau_1, \ldots, \tau_s$ определяются формулой (53). К тому же выражению мы придем, если воспользуемся соотношением (17), выведенным при рассмотрении теплового равновесия и связывающим вероятность перехода $B_{n''}^{n'}$ и вероятность соответствующего спонтанного перехода $A_{n''}^{n'}$, если вместо последней подставить ее асимптотическое значение (58). Тем самым будет показано, что это соотношение согласуется со статистическими утверждениями классической теории в пределе больших квантовых чисел. Аналогичное утверждение можно доказать и для соотношения (16), вычисляя в рамках классической теории избыток энергии, передаваемой механической системой при излучении, над энергией, отдаваемой той же системой излучению. Соответствующие выкладки проведены Планком [70] для гармонического осциллятора и ротатора (свободно вращающегося стержня с противоположными по знаку, но одинаковыми по величине зарядами на концах) и Ван Флеком [71] для произвольной многократно периодической системы.

Обсудив важнейшие следствия из постулата об асимптотическом совпадении статистических результатов квантовой и классической теорий в пределе больших квантовых чисел, мы можем теперь перейти к более подробному рассмотрению физического содержания принципа соответствия. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что совпадение статистических результатов классической и квантовой теорий, о котором мы только что говорили, отнюдь не означает ослабление противоречий между классической и квантовой теориями в пределе больших квантовых чисел. Если в классической теории испускание всех частот $\nu^{\tau_1\ldots\tau_s}$ происходит непрерывно и одновременно, то, согласно квантовой теории, испускание происходит дискретно, порциями энергии $h\nu$, в отдельных независимых процессах, каждому из которых соответствует частота излучения ν. Именно поэтому Бор [72] усматривает в принципе соответствия не столько формальную связь между результатами квантовой и классической теорий, сколько чисто квантовотеоретический закон, устанавливающий соответствие между свойствами испускаемого атомом света и свойствами движения в стационарных состояниях атома. *Каждый процесс перехода, связанный с излучением определенной частоты ν, обусловлен некоторой вполне определенной, соответствующей ему гармоникой в движении атома.* Существование этого парциального гармонического колебания электрического момента атома, определяемого соотношением (53), можно считать первопричиной соответствующего процесса перехода.

---

[70] *M. Planck.* Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 4 Aufl., Leipzig, 1921, 4 Abschn., 1 Kap. (Русск. перев.: *М. Планк.* Теория теплового излучения. Изд. 5-е. Л.—М., ОНТИ, 1935. — *Ред.*).

[71] *J. M. van Vleck.* Phys. Rev., 1924, **24**, 330, 347.

[72] *N. Bohr.* G. d. Q., II Kap., § 2.

Подобная интерпретация принципа соответствия приводит, в частности, к предположению, что в невозмущенном атоме некий процесс перехода вообще не может спонтанно происходить при испускании излучения, если в электрическом моменте атома при любом выборе механической траектории отсутствует соответствующая гармоника. Кроме того, необходимо предположить, что процесс перехода, в результате которого значения квантовых чисел скачком изменяются на некоторую величину, сопровождается поляризацией вполне определенного типа, если гармоническое колебание электрического момента, соответствующее значениям квантовых скачков τ_r, имеет одну и ту же форму (например, линейно или циркулярно поляризовано) для всех механических траекторий системы. Возникающие при этом *правила отбора и поляризации* (см. § 10) получили блестящее экспериментальное подтверждение и служат ценным вспомогательным средством при теоретической интерпретации спектров. Принцип соответствия позволяет объяснить и тот факт, что при наложении внешних полей правила отбора могут нарушаться. В общем случае электрический момент атомной системы, находящейся в возмущающем поле (как показано в «Handbuch der Physik», Bd. 5), содержит гармоники, отсутствующие среди гармоник невозмущенной системы, причем амплитуды новых гармоник пропорциональны возмущающему полю. Поэтому внешнее поле может приводить к *появлению новых спектральных линий*, которые нарушают правила отбора, справедливые для невозмущенного атома. Согласно формуле (58) интенсивность новых линий пропорциональна квадрату напряженности возмущающего поля (см. § 21, 23, 41).

Если исходная система вырождена, то действие возмущающего поля на спектр испускаемого ею излучения не ограничивается появлением новых линий: при попытке учесть влияние внешнего поля в рамках классической механики возникают вековые возмущения (более подробно о них см. в «Handbuch der Physik», Bd. 5). Если систему в каждый момент времени описывать теми же угловыми переменными и переменными действия $w_1, \ldots, w_s$, $J_1, \ldots, J_s$, что и исходную систему, плюс $(f - s)$ пар других канонически-сопряженных переменных α_n, β_n $(n = s + 1, \ldots, f)$, то вековые возмущения возникнут в результате усреднения возмущенного движения по периодам $1/\nu_1, \ldots, 1/\nu_s$ исходного (невозмущенного) движения. Вековые возмущения находят из уравнений движения механической системы с $(f - s)$ степенями свободы:

$$\frac{D\alpha_n}{Dt} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \beta_n}, \qquad \frac{D\beta_n}{Dt} = \frac{\partial \Omega}{\partial \alpha_n}, \tag{62}$$

где возмущающая функция Ω, зависящая от α_n, β_n и J_r, имеет смысл энергии возмущающего поля, усредненной по периодам невозмущенного движения (или, что то же, по угловым переменным $w_1, \ldots, w_s$). Переменные действия $J_1, \ldots, J_s$ не подвержены действию вековых возмущений (они испытывают лишь небольшие периодические флуктуации с периодами, близкими периодам исходной системы); они нечувствительны к подоб-

ным возмущениям, стабильны. Если определяемые с помощью уравнений (62) вековые возмущения многократно периодичны, т. е. если уравнения (62) можно проинтегрировать с помощью рядов Фурье вида (41), (42), то новые (отсутствовавшие у исходной системы) основные частоты $o_{s+1}, o_{s+2}, \ldots$ $\ldots, o_{s'}$ $(s' \geqslant f)$ пропорциональны напряженности возмущающего поля. Таким образом, для частот возмущенного движения, отвечающих одинаковым значениям чисел $\tau_1, \ldots, \tau_s$, но различным наборам чисел $\tau_{s+1}, \ldots$ $\ldots, \tau_{s'}$, имеет смысл говорить о пропорциональном напряженности внешнего поля расщеплении частот $\nu_{\tau_1 \ldots \tau_s}$, входящих в спектр невозмущенного движения.

Следуя принципу соответствия, необходимо потребовать, чтобы и в квантовотеоретическом спектре испускаемого атомной системой света происходило *пропорциональное внешнему полю расщепление линий*, а также, в силу условия частот (I), расщепление значений энергии, соответствующих квантовым состояниям атомной системы. Именно так и происходит в действительности, поскольку появление новых основных частот $o_{s+1}, \ldots, o_{s'}$ приводит к одновременному появлению новых условий состояния

$$J_{s+1} = n_{s+1}h, \ \ldots, \ J_{s'} = n_{s'}h, \tag{63}$$

и каждому стационарному состоянию исходной системы, характеризуемому набором квантовых чисел $n_1, \ldots, n_s$, в общем случае соответствует несколько состояний возмущенной системы, принадлежащих различным наборам новых квантовых чисел $n_{s+1}, \ldots, n_{s'}$. То обстоятельство, что разность между значениями энергии различных квантовых состояний, принадлежащих некоторому фиксированному набору чисел $n_1, \ldots, n_s$, также пропорциональна напряженности внешнего поля, следует из соотношения

$$\delta\Omega = o_{s+1}\delta J_{s+1} + \ldots + o_{s'}\delta J_{s'}, \tag{64}$$

определяющего разность значений энергии двух бесконечно близких траекторий, отвечающих одним и тем же значениям переменных действия $J_1, \ldots, J_s$. Ясно, что соотношение (64) представляет собой не более чем частный случай более общего соотношения (44), выполняющегося для произвольных периодических систем.

Итак, мы видим, что принцип соответствия требует введения именно такого количества квантовых чисел, какое совпадает с числом независимых основных периодов системы. При этом однозначная зависимость стационарных состояний от квантового числа n_r тем менее устойчива, чем меньше соответствующая основная частота ν_r. В пределе при $\nu_r = 0$ введение квантового числа n_r вообще не имеет смысла. Кроме того, было показано, что существование дискретной последовательности стационарных состояний системы связано с появлением дискретного ряда четко различимых частот в спектре движения системы (относительно неопределенности квантовых состояний, обусловленной классическими силами реакции излучения, см. § 13). Не противоречит сказанному и тот факт, что

взаимодействующий с атомом свободный электрон, движение которого под действием испытываемых им со стороны атома сил можно описать лишь с помощью непрерывного спектра, обладает континуумом возможных состояний. Следуя Бору [73], мы должны рассматривать такое положение вещей как интерпретацию непрерывного спектра в духе принципа соответствия: при присоединении свободного электрона к какой-либо квантовой орбите атома излучение непрерывного спектра испускается, при фотоэлектрическом эффекте, сопровождающемся полным отрывом электрона от атома,— поглощается (см. § 1).

Несколько замечаний необходимо сделать относительно того, в какой мере форма условий состояния для периодических систем определяется принципом соответствия и адиабатическим принципом (содержащим предположение о пригодности классической механики для описания движения в стационарных состояниях). Этот вопрос представляет особый интерес потому, что форма (II) условий состояния кажется в известной мере произвольной. Из требования принципа соответствия об асимптотическом совпадении квантовотеоретической и классической частот в пределе больших квантовых чисел прежде всего следует, что в стационарных состояниях переменные действия J_r, определяемые соотношением (43), должны быть такими функциями квантовых чисел n_r, которые при больших значениях n_r заведомо совпадают с $n_r h$:

$$J_r = f_r\,(n_1\,, \ldots, n_s)h, \qquad f_r\,(n) \sim n_r$$

при больших n. В частном случае гармонического осциллятора (с одной или несколькими степенями свободы) необходимо дополнительно потребовать, чтобы частота испущенного света, вычисленная с помощью условия (I), в точности совпадала с собственной частотой ν_0 осциллятора, понимаемой в смысле классической механики, поскольку частота ν_0 не зависит от запаса энергии системы. Поэтому в случае гармонического осциллятора функция f_r может отличаться от n_r лишь на константу. При рассмотрении линейного осциллятора следует иметь в виду не только первоначальную формулу Планка [для получения ее в формуле (2) необходимо положить $E_0 = 0$], но и условие

$$J = \left(n + \frac{1}{2}\right)h \quad \text{и, следовательно,} \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu_0. \tag{65}$$

[Тепловая энергия осциллятора отличалась бы от энергии, определяемой по формуле (51), лишь на аддитивную величину — «нулевую энергию» $h\nu_0/2$.]

К иным выводам мы придем, если при обсуждении вопроса о форме условий состояния периодических систем воспользуемся также и адиабатическим принципом. Согласно этому принципу, функция

$$J_r = f_r(n_1\,, \ldots, n_s)h,$$

---

[73] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, § 6.

входящая в условия состояния, должна быть одинаковой для всех систем, переводимых друг в друга с помощью адиабатических преобразований. Плоский анизотропный осциллятор специально подобранным адиабатическим преобразованием можно свести к одному из случаев центрального движения и, следовательно, к случаю атома водорода (с учетом релятивистской зависимости массы электрона от скорости). Поскольку для атома водорода специальную форму (II) условий состояния можно считать экспериментально обоснованной, мы были бы вправе утверждать, что к форме (II) приводятся условия состояния всех систем, получающихся из названных выше в результате адиабатических преобразований. В частности, для линейного гармонического осциллятора условиям состояния в форме (65) следовало бы отдать предпочтение перед старой формулой Планка $E_n = nh\nu_0$, а сомнения в пригодности условий состояния в форме (II) для любых периодических систем вообще отпали бы. Как будет показано в § 26, подобные выводы заставляют нас сомневаться в применимости адиабатического принципа к атому водорода (относительно которого нам известно достаточно много экспериментальных фактов), что связано с наличием особых точек у траекторий данной атомной системы. Следует также заметить, что «полуцелая» формула

$$J = \left(n + \frac{1}{2}\right) h$$

позволяет в случае ротатора лучше описывать строение полосатых спектров, чем условие $J = nh$, вытекающее из (II). Окончательное решение этих вопросов станет возможным лишь в будущем, после создания последовательной и полной квантовой механики. Здесь же мы подчеркнем только те выводы относительно формы условий состояния, к которым приводит принцип соответствия.

Обратимся еще раз к условиям, налагаемым на вероятности спонтанных переходов $A^{n'_r}_{n''_r}$ принципом соответствия. Если отбросить некоторые частные случаи, как например, рассмотренный выше случай, когда амплитуды некоторых гармоник электрического момента равны нулю для всех траекторий системы, то изложенная выше интерпретация принципа соответствия оказывается недостаточной для того, чтобы мы могли для любой заданной атомной системы указать точные значения вероятностей переходов. Действительно, соотношение (58) дает лишь условие, которому должны удовлетворять эти коэффициенты вероятности в пределе больших квантовых чисел. Использование соотношения (58) при малых квантовых числах может не приводить к однозначным результатам хотя бы потому, что амплитуды $\mathfrak{C}_{\tau_1, \ldots, \tau_s}$ гармоник электрического момента, соответствующих интересующему нас процессу перехода в начальном и конечном состояниях, в общем случае совершенно различны. Предпринимались попытки получать точные значения вероятностей перехода с помощью различных методов усреднения величин $|\mathfrak{C}_{\tau_1, \ldots, \tau_s}|^2$ по классиче-

ским механическим траекториям, идущим из начального в конечное состояние. Идея подобного подхода возникла в связи с тем, что, как заметил Крамерс [74], в пространстве переменных действия J_r квантовотеоретическую частоту, определяемую из условия частот (I), в силу соотношений (44) можно представить как простое среднее значение соответствующей классической частоты $\nu_{\tau_1,\ldots,\tau_s}$ $(\tau_r = n_r' - n_r'')$, вычисленное на отрезке между начальным и конечным состояниями:

$$\nu_{\text{кв}} = \int_0^1 \nu_{\tau_1\ldots\tau_s}(\lambda)\, d\lambda = \frac{1}{h}\int_0^1 \frac{dE}{d\lambda}\, d\lambda = \frac{1}{h}(E' - E''),$$

где $\nu_{\tau_1\ldots\tau_s}$ означает классическую частоту $\tau_1\nu_1 + \ldots + \tau_s\nu_s$ для той механической траектории, для которой переменные действия имеют значения

$$J_r = \{n_r'' + \lambda(n_r' - n_r'')\}\, h, \quad r = 1, \ldots, s.$$

Таким образом, вряд ли удастся теоретически вычислить точные значения вероятностей перехода. Эту еще не решенную пока проблему с полным основанием можно считать важнейшей проблемой квантовой теории. Первые шаги к ее решению уже сделаны, поскольку в отдельных частных случаях удалось найти точные значения вероятностей перехода и вывести условия, которым должны удовлетворять эти величины (см. § 12).

Как следует из всего сказанного, известная нам сейчас формулировка принципа соответствия не позволяет высказывать какие-либо утверждения относительно количественных закономерностей, а скорее указывает носящую общий характер физическую взаимосвязь между свойствами периодичности движения атомной системы и свойствами связанных с излучением квантовых скачков между ее стационарными состояниями. По-видимому, эта взаимосвязь является весьма глубокой и имеет намного более важное значение, чем квантовая теория периодических систем. Справедливость такого заключения следует из того, что, в отличие от адиабатического принципа, принцип соответствия по самому своему физическому смыслу не связан непосредственно с гипотезой о применимости классической механики к описанию движения в стационарных состояниях атомной системы и оказывается плодотворным в многочисленных приложениях к сложным атомам, когда квантовая теория периодических систем оказывается явно бессильной. Поэтому можно надеяться, что дальнейшее развитие квантовой теории приведет к обобщению и количественному уточнению принципа соответствия. Для этого в первую очередь

---

[74] *H. A. Kramers.* Dissert. Danske Selskab. Skrifter, 8 Reihe, 1919, VI, 3, 327. См. также *N. Bohr.* G. d. Q., S. 145.

необходим более тонкий физический анализ того, в какой мере вообще имеет смысл говорить об однозначно определенном движении частиц атома в его стационарных состояниях (по этому поводу см. § 27) [75].

§ 10. Примеры применения принципа соответствия (осциллятор, ротатор, центральное движение)

Простейшим примером применения принципа соответствия является линейный гармонический осциллятор. Поскольку в этом случае в движении выступает лишь основное колебание, а не обертоны, из принципа соответствия тотчас же следует, что спонтанные изменения квантовых чисел могут происходить только на 1 (см. § 1) и соответствующее излучение линейно поляризовано. Наоборот, если сила мало отличается от квазиупругой (пропорциональной расстоянию от колеблющейся частицы до центра), то у такого слабоангармонического осциллятора появляются обертоны, прежде всего — октава. В этом случае, хотя и относительно редко, могут наблюдаться процессы перехода, при которых квантовые числа изменяются на 2 (или соответственно на большее число). Частота таких процессов пропорциональна квадрату (или более высокой степени) величины квазиупругой силы. Известно, что подобная точка зрения великолепно подтверждается явлениями, наблюдаемыми в инфракрасных полосатых спектрах. Что же касается гармонического анизотропного осциллятора с двумя или тремя степенями свободы, то в этом случае, согласно принципу соответствия, может изменяться лишь одно из квантовых чисел, причем только на 1. Кроме того, испускаемое излучение должно быть линейно-поляризованным в направлении, зависящем от того, какое из квантовых чисел изменяется в результате данного процесса перехода. В вырожденном случае плоского или трехмерного изотропного гармонического осциллятора поляризация испускаемого излучения, наоборот, остается неопределенной.

Рассмотрим теперь более подробно излучение линейного гармонического осциллятора, поскольку в этом случае вычисление точных значений вероятностей переходов особенно просто. Классическая теория позволяет построить весьма наглядную картину явления. Отклонение x колеблющейся частицы с зарядом e и массой m от положения равновесия определяется выражением

$$x = A \cos (2\pi\nu t + \delta),$$

где ν — собственная частота осциллятора, не зависящая от значения амплитуды A, а энергию частицы

$$E = \frac{m}{2}\dot{x}^2 + \frac{m}{2}(2\pi\nu)^2 x^2$$

можно записать в виде

$$E = \frac{m}{2}(2\pi\nu)^2 A^2.$$

[75] Новая квантовая механика, о которой шла речь в прим. 1 в начале этого обзора, достигла больших успехов в разработке этих проблем. В частности, проблему теоретического вычисления вероятностей переходов можно считать в принципе решенной.

Если учесть, что электрический момент осциллятора равен ex, а амплитуда его колебаний C — величине eA, то из формулы (57) следует классическое выражение для количества энергии, излучаемой в единицу времени:

$$-\frac{dE}{dt}=\frac{(2\pi\nu)^2}{3c^3}c^2A^2,$$

или, если в правую часть подставить энергию E,

$$-\frac{dE}{dt}=\frac{2c^2}{m}\frac{(2\pi\nu)^2}{3c^3}E.$$

Положив

$$\gamma=\frac{8\pi^2c^2\nu^2}{3c^3m}, \tag{66}$$

после интегрирования получим

$$E=E_0e^{-\gamma t}. \tag{67}$$

Итак, согласно классической теории, энергия линейного гармонического осциллятора вследствие излучения убывала бы со временем экспоненциально. Постоянная затухания γ определяется по формуле (66). Величину, обратную γ, можно назвать временем затухания.

Если мы теперь попытаемся выяснить, как часто происходят дискретные процессы, заменяющие в квантовой теории непрерывное уменьшение энергии, то окажется, что согласно формуле (58) при больших квантовых числах n вероятность спонтанного перехода из состояния n в состояние $n-1$ должна удовлетворять условию

$$A^n_{n-1}h\nu\sim\gamma E,$$

где E — энергия начального, конечного или какого-то промежуточного состояния, а γ — постоянная, определяемая по формуле (66). Независимо от значения энергии осциллятора в самом нижнем квантовом состоянии при больших n выполняется асимптотическое равенство $E\sim nh\nu$, в силу чего при больших n вероятность A^n_{n-1} должна удовлетворять условию

$$A^n_{n-1}\sim n\gamma.$$

Поскольку для самого нижнего состояния ($n=0$) вероятность перехода A^n_{n-1} должна обращаться в нуль, величину A^n_{n-1} для линейного гармонического осциллятора при всех значениях n естественно положить равной $n\gamma$:

$$A^n_{n-1}=n\gamma. \tag{68}$$

Заметим, что отсюда, используя формулы (16) и (17), а также равенство статистических весов стационарных состояний осциллятора, мы сразу же получаем коэффициенты вероятности B^{n-1}_n поглощения и B^n_{n-1} — индуцированного излучения:

$$B^{n-1}_n=B^n_{n-1}=\frac{c^3}{8\pi h\nu^3},\quad A^n_{n-1}=\frac{\pi e^2}{3mh\nu}n. \tag{69}$$

Если большое число осцилляторов, находящихся в некотором состоянии n, подвергнуть действию излучения с собственной частотой ν, то средняя энергия, переданная полем излучения одному осциллятору в единицу времени, составит величину, равную

$$\frac{dE}{dt} = (B_{n+1}^{n} - B_{n-1}^{n})\, \rho_\nu h\nu = \frac{\pi e^2}{3mh\nu}\,[(n+1) - n]\, \rho_\nu h\nu = \frac{\pi e^2}{3m}\rho_\nu. \qquad (70)$$

Классическая теория приводит к той же величине поглощенной энергии. Выше мы существенно использовали предположение о том, что переходы из состояния n в состояние $n+1$ и из n в $n-1$ происходят одинаково часто, поэтому наши рассуждения нельзя переносить на область малых квантовых чисел без дополнительного анализа.

Следующим простым примером применения принципа соответствия служит уже упоминавшийся в § 9 ротатор — стержень, вращающийся вокруг своего центра, с моментом инерции J и длиной a, на концах которого находятся равные по величине, но противоположные по знаку заряды $+e$ и $-e$. Такой ротатор достаточно точно реализуется во многих двухатомных гетерополярных молекулах, в частности, в молекулах галоидоводородов. Если угловая скорость ротатора равна ω, то его энергия E равна

$$E = \frac{1}{2}J\omega^2,$$

а поскольку потенциальная энергия в этом случае несущественна, условие (46) приводит к соотношениям:

$$E_n = \frac{1}{2}\,nh\,\frac{\omega_n}{2\pi}, \qquad P_n = J\omega_n = \frac{nh}{2\pi}, \qquad E_n = \frac{n^2h^2}{8\pi^2 J}, \qquad (71)$$

выполняющимся для стационарного состояния с квантовым числом n. То обстоятельство, что момент импульса P_n в стационарном состоянии должен быть целым кратным величины $h/2\pi$, можно было бы усмотреть непосредственно из условий состояния системы с одной степенью свободы, имеющих вид

$$\oint p\,dq = nh,$$

поскольку в нашем случае роль координаты q играет угол поворота ротатора, канонически-сопряженного с углом импульса — момент импульса ротатора P, а интеграл берется от 0 до 2π. Выписанные нами соотношения (71) выведены в рамках квантовой теории периодических систем, взятой в ее обычной форме, в основу которой положены условия состояния (II). Однако, как уже упоминалось, значения момента импульса ротатора в действительности вполне могут оказаться «полуцелыми» (в единицах $h/2\pi$), а энергия (с точностью до аддитивной константы) может выражаться через полуцелые числа $n + {}^1/_2$:

$$P_n = \frac{(n+{}^1/_2)\,h}{2\pi}, \qquad E = \frac{(n+{}^1/_2)^2\,h^2}{8\pi^2 J} + \text{const}. \qquad (71')$$

В обоих случаях движение ротатора состоит просто во вращении стержня вокруг центра тяжести, так что обертоны в этом движении не выступают. Отсюда в силу принципа соответствия следует, что *квантовое число n момента импульса может изменяться лишь на 1* и что такому процессу перехода соответствует испускание циркулярно-поляризованного излучения, причем направление поляризации определяется направлением вращения зарядов на концах стержня. Нетрудно видеть, что такие правила отбора и поляризации для квантового числа момента импульса допускают далеко идущие обобщения на другие механические системы.

Прежде чем переходить к вычислению вероятностей переходов в случае ротатора, условимся считать фиксированным положение плоскости вращения. Это позволит нам рассматривать ротатор как невырожденную систему с двумя степенями свободы. Если a — длина ротатора, то амплитуда его электрического момента в любом направлении, параллельном плоскости вращения, равна ea и, таким образом, не зависит от энергии ротатора. Поэтому в случае ротатора представляется естественным в качестве точного значения вероятности перехода A_{n-1}^{n} выбрать величину, получающуюся в результате подстановки квантовотеоретической частоты ν_{n-1}^{n} в выражение (58), выведенное на основе классической теории. Поскольку $|\mathfrak{C}|^2 = e^2(a_x^2 + a_y^2) = 2e^2a^2$, мы получаем

$$A_{n-1}^{n} = \frac{(2\pi)^4 2e^2a^2}{3hc^3}(\nu_{n-1}^{n})^3, \tag{72}$$

а из формул (61) и соответственно (16) находим

$$B_{n}^{n-1} = B_{n-1}^{n} = \frac{1}{h^2}\frac{2\pi^3 2e^2a^2}{3}. \tag{73}$$

Для частоты ν_{n-1}^{n} из условия частот (I) при подстановке значений энергии (71) и (71′) получаются соответственно выражения:

$$\nu_{n-1}^{n} = \frac{1}{h}[E_n - E_{n-1}] = \frac{h}{4\pi^2 J}\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{74}$$

$$\nu_{n-1}^{n} = \frac{1}{h}[E_n - E_{n-1}] = \frac{h}{4\pi^2 J}n. \tag{74′}$$

Во втором случае из соотношения (72) следует, что вероятность A_{n-1}^{n} пропорциональна n^3, а при $n = 0$ равенство $A = 0$ выполняется автоматически в силу того же соотношения. В первом же случае вероятность A_{n-1}^{n} была бы пропорциональна величине $(n + {}^1/_2)^2$, а для того чтобы при $n = 0$ выполнялось равенство $A = 0$, необходимо было бы вводить дополнительное требование. Это обстоятельство, по-видимому, можно интерпретировать как формальный аргумент в пользу того, что квантовое число n должно принимать полуцелые значения.

Рассмотрим еще один пример применения принципа соответствия — движение частицы под действием центральной силы. Это так называе-

мое центральное движение — плоское, а траектория частицы в общем, невырожденном случае всюду плотно заполняет круговое кольцо. Центральное движение можно представить в виде суперпозиции чисто периодического движения с частотой ν_r и равномерного вращения с частотой ν_φ, вообще говоря, несоизмеримой с ν_r. Это позволяет представить координаты x и y как функции времени в виде:

$$x + iy = re^{i\varphi} = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} A_\tau \exp\left[2\pi i\left(\tau\omega_r + \omega_\varphi\right)\right], \qquad (75)$$

$$\omega_r = \nu_r t + \delta_r, \qquad \omega_\varphi = \nu_\varphi t + \delta_\varphi.$$

Переменные действия, сопряженные с угловыми переменными ω_r и ω_φ, определяются выражениями:

$$J_r = \oint p_r\,dr, \qquad J_\varphi = \int_0^{2\pi} p_\varphi\,d\varphi = 2\pi p_\varphi,$$

поскольку полярные координаты r, φ с соответствующими импульсными координатами $p_r = m\dot{r}$ и $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$ допускают в уравнениях движения разделение переменных. Величина p_φ представляет собой не что иное, как момент импульса частицы относительно центра, и сохраняется во время движения, поэтому общие условия состояния (II) для многократно периодических систем в случае центрального движения приводятся к уже встречавшемуся ранее [см. соотношения (50)] специальному виду:

$$\oint p_r\,dr = n_r h, \qquad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = kh. \qquad (50')$$

Поскольку в формулах (75) частота ν_φ не входит в обертоны, принцип соответствия позволяет заключить, что в случае центрального движения квантовое число k импульса может изменяться лишь на ± 1:

$$\Delta k = \pm 1. \qquad (76)$$

Наоборот, в процессах перехода, сопровождаемых испусканием излучения, радиальное квантовое число может претерпевать любые изменения.

§ 11. Сохранение момента импульса при излучении. Квантование направлений. Отклонение атомных пучков в неоднородных полях

Наиболее важное применение принципа соответствия связано с выяснением поведения квантового числа момента импульса при излучении в случае произвольной системы. Как показано в «Handbuch der Physik», Bd. 5, классическая механика приводит к следующему результату: для любой атомной системы, движение которой, вообще говоря, является многократно периодическим, в отсутствие внешних полей результирующий

момент импульса, взятый с коэффициентом 2π, всегда (за исключением случаев вырождения) является переменной действия. Отсюда в силу условий состояния (II) следует, что результирующий момент импульса P системы (если отбросить случаи вырождения) должен быть целым кратным величины $h/2\pi$:

$$P = j\frac{h}{2\pi}\,. \tag{77}$$

Соответствующий квантовому числу момента j основной период $1/\nu_j$ проявляется в движении системы лишь как наложение равномерного вращения вокруг направления результирующего момента на движение, происходящее с другими основными периодами (см. «Handbuch der Physik», Bd.5). Если x и y—координаты в плоскости, ортогональной направлению результирующего момента, а z — координата, отсчитываемая в этом направлении, то справедливы следующие разложения Фурье:

$$\begin{aligned} x + iy = re^{i\varphi} &= \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} A_{\tau_1\ldots\tau_{f-1}} \exp\left[r\pi i\left(\tau_1\omega_1 + \ldots + \tau_{f-1}\omega_{f-1} + \omega_\varphi\right)\right], \\ z &= \sum_{\tau_r=-\infty}^{+\infty} B_\tau \exp\left[2\pi i\left(\tau_1\omega_1 + \ldots + \tau_{f-1}\omega_{f-1}\right)\right], \end{aligned} \tag{78}$$

где

$$\omega_r = \nu_r\, t + \delta_r, \qquad \omega_\varphi = \nu_\varphi t + \delta_\varphi.$$

Указанное наложение равномерного вращения вокруг оси момента приводит к тому, что каждая первоначальная гармоника с частотой ν распадается на колебания с правой и левой поляризацией и с частотами $\nu + \nu_j$ и $\nu - \nu_j$ в плоскости, ортогональной направлению момента, и на колебание с исходной частотой ν вдоль прямой, параллельной этому направлению. Отсюда в силу принципа соответствия следует, что в отсутствие внешних полей квантовое число момента импульса атома в процессах перехода, связанных с излучением, может изменяться не более чем на 1:

$$\Delta j = 0,\ \pm 1. \tag{79}$$

При этом квантовые скачки с $\Delta j = 0$ отвечают испусканию линейно-поляризованного излучения, скачки с $\Delta j = \pm 1$ — излучению с круговой поляризацией; в классической теории линейно-поляризованное излучение порождалось бы колебаниями электрического заряда вдоль прямой, параллельной оси импульса, а циркулярно-поляризованное излучение — равномерным вращением заряда в плоскости, ортогональной оси импульса, против направления или в направлении часовой стрелки. Если излучение испускается очень большим числом атомов со всевозможными ориентациями момента импульса, то указанная поляризация излучения может практически не наблюдаться. Кроме того, следует иметь в виду, что в случае, когда соответствующие спектральные линии возбуждаются

поляризованным светом, приведенные выше соображения нуждаются в некоторых уточнениях. Позднее мы еще вернемся к этому вопросу (см. § 18).

Изложенное нами обоснование правила отбора (79) для квантового числа момента импульса с помощью принципа соответствия было впервые предложено Бором [76] и основано прежде всего на применении механики и квантовой теории многократно периодических систем. Однако значение этого правила выходит за рамки теории периодических систем, поскольку при выводе его мы воспользовались из механики лишь существованием интеграла, соответствующего результирующему моменту импульса атома, и симметрией системы относительно оси момента, зависящей от характера наложенного равномерного вращения. Однако, как мы увидим, вопреки условиям состояния (II), для многократно периодических систем квантовое число j момента импульса в случае атомов с несколькими электронами может принимать полуцелые значения. В то же время спектры этих атомов служат лучшим подтверждением правила отбора $\Delta j = \pm 1, 0$ для квантового числа полного момента импульса. Кроме того, из разложения (78) ясно, что при рассмотрении плоских движений одной частицы скачок $\Delta j = 0$ следует исключить, поскольку составляющая движения вдоль оси z, параллельной оси момента импульса, тождественно равна нулю в согласии с правилом отбора (76) для азимутального квантового числа k, играющего для центрального движения роль квантового числа момента импульса.

Утверждения, аналогичные сделанным выше относительно полного момента импульса атома в отсутствие внешнего поля, справедливы и в случае внешнего аксиально-симметричного поля для компоненты момента импульса атома, параллельной полю. Под аксиально-симметричным (электрическим или магнитным, однородным или неоднородным) полем следует понимать такое поле, в котором потенциальная энергия атома не зависит от его ориентации относительно внешнего поля (т. е. не зависит от угла, отсчитываемого от оси поля). В аксиально-симметричном поле компонента Q момента импульса атома, параллельная полю, не изменяется со временем; умноженная на 2π, эта компонента играет роль переменной действия системы. Поэтому в стационарных состояниях атома компонента Q квантуется по формуле

$$Q = m \frac{h}{2\pi} . \tag{80}$$

(Во внешнем магнитном поле значения Q несколько изменяются; см. § 24.) В некоторых случаях при рассмотрении атомов с несколькими электронами полуцелые значения квантового числа m также следует считать допустимыми. Соответствующая этому квантовому числу основная частота ν_m проявляется в движении системы лишь в результате наложения (на движение с другой основной частотой) равномерного враще-

[76] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil I, S. 45—47.

ния (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5). Разложение координат движущейся частицы в ряды Фурье в этом случае полностью аналогично разложениям (78); однако на этот раз под x и y следует понимать координаты в плоскости, ортогональной оси поля, под z — координату, отсчитываемую в направлении, параллельном этой оси, а вместо частоты ν_j надо взять частоту ν_m. Отсюда, согласно принципу соответствия, следуют правила отбора и поляризации, аналогичные правилам (79). Единственное отличие состоит лишь в том, что в данном случае вследствие существования выделенного направления поляризацию можно наблюдать даже в излучении очень большого числа атомов. Эти правила отбора и поляризации можно записать в виде:

$$\Delta m = 0, \qquad \pi\text{-компонента,}$$
$$\Delta m = \pm 1, \qquad \sigma\text{-компонента.} \tag{81}$$

Здесь под π-компонентой («параллельной») спектральной линии понимается компонента, обладающая такой же поляризацией и зависимостью интенсивности от направления, как и излучение, которое бы испускалось, согласно классической теории, зарядом, совершающим колебания вдоль прямой, параллельной внешнему полю. Аналогично, σ-компонента обладает такой же поляризацией и зависимостью интенсивности от направления, какой, согласно классической теории, обладало бы излучение, испускаемое электрическим зарядом, равномерно вращающимся (по часовой стрелке или против нее) в плоскости, ортогональной оси поля. При наблюдении в направлении, ортогональном полю (трансверсальном наблюдении), π-компонента обладает электрическим вектором, колеблющимся вдоль прямой, параллельной направлению поля. При наблюдении в направлении, параллельном полю, интенсивность π-компоненты обращается в нуль. Наоборот, σ-компонента при трансверсальном наблюдении соответствует колебаниям, ортогональным полю, а при продольном наблюдении обладает правой или левой круговой поляризацией.

Еще одно обстоятельство возникает в случае внешнего электрического (однородного или неоднородного, но аксиально-симметричного) поля. Потенциальная энергия атома, находящегося в таком поле, сохраняется при изменении на противоположные направлений скоростей, а следовательно, и направлений вращения всех электронов. При этом уравнения движения остаются в силе, поскольку в электрическом аксиально-симметричном поле, в отличие от магнитного поля, силы не зависят явно от скорости. Это означает, что энергия атома в состояниях с противоположной ориентацией так же, как и энергия атома в состояниях с одинаковой ориентацией, совпадает: в таких стационарных состояниях энергия обладает значениями, отличающимися лишь знаком квантового числа m. Таким образом, в электрическом поле каждой σ-компоненте, обладающей левой круговой поляризацией и отвечающей изменению значения квантового числа m со значения m на $m-1$, в силу условия частот (I) соответствует σ-компонента, обладающая правой круговой поляризацией, с частотой.

отвечающей значениям $-m$ и $-(m-1)$ квантового числа m в начальном и конечном состояниях. Следовательно, если рассматривать свет, испускаемый большим числом атомов со всевозможными допустимыми, с точки зрения квантовой теории, ориентациями, то в электрическом поле при трансверсальном наблюдении каждая σ-компонента будет линейно поляризована в направлении, ортогональном (относительно электрического вектора света) полю, а при продольном наблюдении поляризация σ-компоненты останется неопределенной и, в общем случае, эллиптической. Как происходит в этом случае возбуждение спектральной линии поляризованным светом, будет рассмотрено в § 18.

До сих пор при обосновании правил отбора и поляризации (79) и (81) мы опирались на принцип соответствия. Бор [77] и Рубинович [78] одновременно предложили другой вывод этих правил, основанный на анализе сохранения момента импульса при излучении. Согласно классической теории, при испускании излучения гармонически колеблющейся частицей отношение передаваемого излучению момента импульса ΔP к излучаемой энергии ΔE не превосходит величины $1/2\pi\nu$. Это максимальное значение отношения $\Delta P/\Delta E$ достигается при колебаниях излучающей частицы с круговой поляризацией. При колебаниях вдоль прямой частица вообще не передает момент. Если предположить, что в квантовой теории сохраняется классическая зависимость между передаваемым моментом импульса, излучаемой энергией и поляризацией испущенного излучения, то прежде всего следует, что в каждом элементарном процессе атом отдает энергию $E = h\nu$, а изменение момента ΔP атома не превосходит величины $h\nu/2\pi\nu = h/2\pi$. Поскольку из простых геометрических соображений ясно, что изменение модуля вектора момента атома всегда меньше модуля вектора приращения момента, мы сразу же приходим к правилу отбора для квантового числа момента импульса j, согласно которому j может изменяться не более чем на 1. Если изменение j равно 1, то *вектор момента импульса атома до и после процесса перехода должен иметь одно и то же направление*, чтобы величина передаваемого атомом излучению момента ΔP не превосходила $h/2\pi$. Это — первый результат, получаемый из следствий принципа соответствия. Кроме того, из сказанного выше следует, что случаю $\Delta j = \pm 1$ отвечает круговая поляризация излучения. Не столь однозначным является, с точки зрения сохранения момента импульса, вывод о линейной поляризации испущенного излучения в случае $\Delta j = 0$: следует иметь в виду возможность, что при излучении вектор момента импульса атома, сохраняя свою величину, может изменить направление. Поэтому здесь требуется привлечение дополнительных, несколько искусственных соображений, в то время как принцип соответствия ведет прямо к цели. Совершенно аналогично обстоит дело и при наложении аксиально-симметричного внешнего поля, поскольку оно не влияет на компоненту момента импульса атома, параллельную оси поля, в силу чего для этой компоненты

[77] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil I, S. 47, 48.
[78] *A. Rubinowicz*. Phys. Z., 1918, 19, 441, 465. См. также *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., 1956.

при излучении должен выполняться закон сохранения. Таким образом, мы снова получаем правила отбора $\Delta m = 0, \pm 1$ для квантового числа m, фиксирующего значения компоненты момента импульса, параллельной оси поля, и заключаем, что излучение, испускаемое при переходах с $\Delta m = \pm 1$, обладает σ-поляризацией. При $\Delta m = 0$ в рассматриваемом нами случае также следовало бы учитывать возможность изменения направления вектора момента на обратное при сохранении угла между прямой, на которой лежит вектор, и направлением поля; однако как из соображений симметрии, так и с точки зрения сохранения момента импульса простейшей возможностью здесь следует считать требуемую принципом соответствия π-поляризацию излучения, сопровождающего процессы перехода с $\Delta m = 0$.

Относительно движения в случае аксиально-симметричного внешнего поля до сих пор делалось лишь одно предположение: такое движение мы рассматривали как результат наложения равномерного вращения с основной частотой ν_m вокруг оси поля и движения с другой основной частотой ν. Рассмотрим теперь случай, когда внешнее поле является достаточно слабым и частота ν_m малой по сравнению с частотой основного движения ν. Если исходная система невырождена, то (оставляя в стороне произвольную ориентацию в пространстве), согласно общим результатам теории возмущений, исходная траектория подвергнется лишь периодическим флуктуациям с малыми амплитудами, пропорциональными интенсивности наложенного внешнего поля. Этими флуктуациями мы можем полностью пренебречь и учитывать лишь вековое возмущение, т. е. в данном случае — равномерное вращение вокруг оси поля, налагающееся на основное движение. Следует заметить, что принцип соответствия позволяет характеризовать рассматриваемый нами случай «слабого поля» вместо условия $\nu_m \ll \nu$ другим условием — требованием, согласно которому расщепление спектральных линий излучения, испускаемого атомной системой во внешнем поле, должно быть мало́ по сравнению с расстоянием между соседними линиями излучения, испускаемого в отсутствие внешнего поля. В «слабом» аксиально-симметричном поле наряду с условием стационарных состояний (80) для компоненты момента импульса, параллельной полю, в тех случаях, когда нет более высокого вырождения, выполняется также условие (77), определяющее допустимые значения полного момента импульса системы. Таким образом, угол Θ между направлением полного момента и направлением поля в стационарных состояниях может принимать лишь строго определенные значения, удовлетворяющие условию

$$\cos \Theta = \frac{m}{j} . \tag{82}$$

Отсюда сразу же следует, что (в случае слабого поля) всегда должно выполняться неравенство

$$| m | \leqslant j. \tag{83}$$

При $m = j$ ось атома (ось его момента импульса) параллельна полю; при

$m = -j$ вектор момента параллелен полю, но имеет противоположное направление. Значение $m = 0$ соответствует случаю, когда ось атома ортогональна полю. Ясно, что при полуцелых m (и j) последний случай не встречается. Существование определенных ориентаций атома во внешнем поле, выбранных в соответствии с правилами квантовой теории, называется *квантованием направлений* (пространственным квантованием). Для случая эффекта Зеемана в атоме водорода квантование направлений (с помощью квантовотеоретических соображений) было впервые установлено Зоммерфельдом и Дебаем [79].

Сделаем теперь некоторые замечания (ограничиваясь при этом лишь теми сведениями, которые необходимы для понимания общих рассуждений настоящего обзора) относительно случая, когда внешнее поле представляет собой однородное магнитное поле. Более подробно соответствующий круг явлений мы рассмотрим при обсуждении систематики спектров (см. § 24 и 36). Пока же мы ограничимся случаем слабого, в смысле данного выше определения, магнитного поля. Находясь в таком поле, атом обладает некоторым магнитным моментом M, параллельным оси момента импульса атома. Влиянием внешнего магнитного поля на магнитный момент атома можно пренебречь. Если Θ — угол, который ось атома составляет с направлением поля, а H — напряженность магнитного поля, то изменение энергии атома при адиабатическом включении поля равно

$$E = -MH\cos\Theta \tag{84}$$

и, следовательно, совпадает с потенциальной энергией находящейся в том же поле магнитной стрелки с моментом M. Согласно классической теории, отношение магнитного и механического моментов выражалось бы формулой

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c}, \tag{85}$$

где e/m_0 — отношение заряда электрона к его массе. Предполагается, что вклад ядра в момент импульса системы пренебрежимо мал [80]; в системах с одним ядром такое предположение всегда допустимо, однако для многоатомных молекул оно неверно. Еще более замечательно то, что и для одноатомных систем простое соотношение (85) между магнитным и механическим моментами выполняется далеко не всегда: истинное отношение M/P, вообще говоря, отличается от своего классического значения (85) на множитель g, имеющий вполне определенные значения для соответствующих стационарных состояний невозмущенного атома. Таким образом, формулу (85) необходимо обобщить:

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c}g. \tag{86}$$

---

[79] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, 17, 491; *P. Debye.* Phys. Z., 1916, 17, 507.

[80] Относительно влияния на момент импульса атомной системы зависимости массы электрона от скорости см. § 24.

Подставляя вместо момента импульса P его значение (77), получаем

$$M = M_0 g j. \tag{87}$$

Здесь универсальный магнитный момент M_0 называется магнетоном Бора. Величина M_0 определяется соотношением

$$M_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}. \tag{88}$$

Численное значение M_0 составляет 5580 на *моль*. Подставляя выражения (82) и (87) в формулу (84), находим энергию в магнитном поле:

$$E = mg \cdot h o_H, \tag{89}$$

где m — квантовое число компоненты момента, параллельной полю, а o_H определяется из соотношения

$$h o_H = M_0 H. \tag{90}$$

Подставляя вместо M_0 выражение (88), находим

$$o_H = \frac{|e| H}{4\pi m_0 c}. \tag{91}$$

При этом минус в правой части соотношения (84) компенсируется отрицательным зарядом электрона; это означает, что магнитный и механический моменты имеют противоположные направления.

Из соотношения (89) следует, что во внешнем магнитном поле каждый энергетический уровень (спектральный терм) невозмущенного атома расщепится на ряд эквидистантных уровней, соответствующих всем допустимым, с точки зрения квантовой механики, ориентациям атома в поле. Число различных ориентаций равно $2j + 1$, поскольку согласно неравенству (83) квантовое число m может принимать значения $-j, -(j-1), \ldots$ $\ldots, -1, 0, 1, \ldots, j$, а при полуцелом j — значения $-j, -(j-1), \ldots$ $\ldots, -{}^1/_2, {}^1/_2, \ldots, j-1, j$. Отсюда видно, что энергетические уровни атома в магнитном поле, определяемые по формуле (89), располагаются симметрично относительно соответствующего энергетического уровня невозмущенного атома. Физический смысл величины o_H станет ясен, если заметить, что в силу универсальных соотношений (44) частота ω_m наложенного вращения вокруг оси поля получается при дифференцировании энергии по переменной действия, отвечающей квантовому числу m; следовательно, величина $h\omega_m$ получится при формальном дифференцировании энергии E по квантовому числу m. Таким образом,

$$\omega_m = g o_H. \tag{92}$$

В тех случаях, когда $g = 1$ и отношение магнитного и механического моментов принимает свое классическое значение, выполняется равенство $\omega_m = o_H$. Действительно, согласно классической теории, для системы, состоящей из одного ядра, движением которого можно пренебречь, и нескольких электронов с определенным значением отношения e/m и силами

взаимодействия, зависящими от расстояний между электронами, справедлива общая теорема Лармора. Эта теорема утверждает, что при сделанных предположениях действие магнитного поля сводится просто к наложению на основное движение дополнительного вращения с частотой (91). При более общем подходе, приводящем к неклассическому значению частоты (92), дополнительное вращение рассматривается сначала только в «слабых» полях и лишь как вековое возмущение (иначе говоря, малыми высокочастотными возмущениями мы пренебрегаем); однако частота ω_m дополнительного вращения и в этом случае не зависит от квантового числа m, т. е. от ориентации атома в магнитном поле. Это свойство, в отличие от простых типов движения, связанных с вековым возмущением, и вытекающих из них правил отбора (81), характерно для однородного магнитного поля и отсутствует у аксиально-симметричных полей более общего вида.

Ниже мы подробно обсудим и вывод теоремы Лармора, и сравнение тех следствий, к которым приводит формула (89) для значений энергии в магнитном поле, со спектроскопическими экспериментальными данными (эффект Зеемана) и магнитными измерениями. Здесь же мы хотели бы рассмотреть общий экспериментальный метод исследования, предложенный Штерном и Герлахом [81] и основанный на отклонении атомных пучков в неоднородных полях, в частности в неоднородном магнитном поле. Допустим, что магнитное поле является слабым. Тогда на атом с магнитным моментом M, помещенный в такое поле, напряженность которого $\mathfrak{H}$ изменяется от точки к точке, действует сила

$$\mathfrak{K} = (\mathfrak{M}\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{H} \tag{93}$$

(под величинами $\mathfrak{M}$ и $\mathfrak{H}$ здесь следует понимать векторы).

Вследствие ларморовой прецессии в среднем на атом действует лишь компонента вектора $\mathfrak{M}$, параллельная вектору напряженности магнитного поля. Если Θ — угол между осью атома и осью поля, то эту эффективную компоненту можно положить равной $M\cos\Theta$. Обозначив через $d\mathfrak{H}/\partial s$ изменение вектора $\mathfrak{H}$ вдоль его первоначального направления, мы сможем представить выражение (93) в эквивалентном виде

$$\mathfrak{K} = M\cos\Theta\,\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s}\,. \tag{93a}$$

Особенно простая ситуация возникает при рассмотрении поля вдоль наконечника электромагнита, имеющего форму клина: в этом случае производная $d\mathfrak{H}/ds$ совпадает по направлению с вектором $\mathfrak{H}$. В классической теории допустимы любые значения угла Θ, и мы вправе ожидать, что отклоняемые атомные пучки заполняют сплошь всю область, заключенную между границами, соответствующими значениям отклоняющей силы, равным $+M\dfrac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s}$ и $-M\dfrac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s}$ соответственно для параллельной и антипарал-

[81] *O. Stern.* Z. Phys., 1922, **7**, 249; *W. Gerlach, O. Stern.* Z. Phys., 1922, 8, 110; Z. Phys., 1922, 9, 349, 353; Ann. Phys., 1924, **74**, 673; *W. Gerlach.* Ann. Phys., 1925, **76**, 163.

лельной ориентаций атома. Наоборот, в квантовой теории $\cos \Theta$ может принимать лишь рациональные значения m/j, определяемые соотношением (82), вследствие чего при заданной скорости атома следует ожидать отклонений лишь на вполне определенные дискретные значения углов. Эксперимент подтверждает предсказание квантовой теории. В частности, среди отклоненных внешним полем атомов серебра отсутствуют такие, которые бы отвечали ортогональному расположению осей атома и поля ($\cos \Theta = 0$). Более того, наблюдаются лишь два типа отклонений, отличающихся друг от друга только знаком и соответствующих значению одного магнетона для M. Этот результат можно рассматривать как прямое экспериментальное подтверждение существования квантования направлений.

Особое внимание следует обратить на возможность чисто энергетической интерпретации эксперимента Штерна — Герлаха. В основе ее лежит то обстоятельство, что выражение для отклоняющей силы можно представить в виде

$$\mathfrak{K} = \operatorname{grad}(\mathfrak{M}\mathfrak{H}) = -\operatorname{grad} E, \tag{94}$$

где E — энергия атома в магнитном поле, определяемая по формуле (84). Поскольку ротор внешнего поля $\mathfrak{H}$ равен нулю, grad $(\mathfrak{M}\mathfrak{H})$ совпадает с правой частью формулы (93). Физический смысл выражения (94) для отклоняющей силы станет ясен, если мы рассмотрим адиабатический (в смысле § 7) переход атома из пространства с напряженностью магнитного поля $\mathfrak{H}$ в пространство с каким-нибудь другим значением напряженности магнитного поля. Условие адиабатичности выполняется, если напряженность поля в том месте, где находится атом, мало изменяется на протяжении ларморова периода $1/o_H$. Тогда изменение кинетической энергии атома, очевидно, может происходить лишь за счет изменения его энергии E во внешнем поле. Поэтому если значения энергии во внешнем поле известны, то величину отклоняющей силы можно подсчитать по формуле

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} E.$$

Здесь напряженность внешнего поля, от которой зависят значения энергии, следует рассматривать как функцию координат. Это утверждение справедливо не только для магнитного, но и для любого поля. Таким образом, изменению энергии, пропорциональному квадрату напряженности электрического поля, соответствует отклоняющая сила, пропорциональная произведению напряженности поля и ее градиента; в то же время изменение энергии, пропорциональное первой производной от напряженности поля, приводит к отклонению атомных пучков, пропорциональному второй производной от напряженности поля по пространственным переменным. Следовательно, по отклонению атомных пучков во внешних полях можно непосредственно судить об энергии атома в этих полях. При этом мы получаем абсолютные значения энергии, в то время как из спектроскопических наблюдений нам с помощью условия частот (I) удавалось опре-

делить лишь разности значений энергии в двух стационарных состояниях.

Труднообъяснимым является на первый взгляд наблюдавшееся в эксперименте Штерна и Герлаха быстрое установление атомов в допустимых, с точки зрения квантовой теории, ориентациях. Анализ этого явления был дан в работах Эйнштейна и Эренфеста [82], а также Бора [83]. Понятия обычной механики и кинематики представляются столь же мало подходящими для описания этого явления, как и для описания процессов перехода, сопровождаемых испусканием или поглощением излучения. С нашей точки зрения наиболее естественным предположением о скорости установления допустимых ориентаций является то, что при вхождении атома в магнитное поле для установления энергетических уровней (84) необходимо время, равное по порядку величины ларморову периоду. В этом случае отклонение атома в любой момент времени можно рассчитывать по формуле (93а), если напряженность поля в точке, где находится атом, мало изменяется за время порядка ларморова периода.

§ 12. Спектроскопическая стабильность. Правила интенсивностей для компонент линий в аксиально-симметричном поле

Характер изменения интенсивности и поляризации спектральных линий при переходе излучающей атомной системы из вырожденного состояния в невырожденное имеет особое значение, поскольку может послужить отправным пунктом для решения проблемы теоретического получения точных значений вероятностей перехода. Как уже неоднократно упоминалось, каждое исходное квантовое состояние атома в результате такого перехода расщепляется на некоторое число состояний, и поэтому линии исходного спектра расщепляются на некоторое число компонент. Первый вопрос, который здесь возникает, состоит в том, изменяется ли скачкообразно при включении дополнительного поля, снимающего вырождение, полная интенсивность линии, т. е. сумма интенсивностей ее компонент. Прежде всего необходимо заметить, что интересующая нас полная интенсивность линии может существенно зависеть от относительного числа атомов в различных стационарных состояниях, на которые распадается данное исходное квантовое состояние, и, следовательно, от способа возбуждения. Наиболее простым является случай, когда число атомов в различных состояниях, возникающих при расщеплении одного и того же исходного состояния, соответствует статистическим весам этих состояний, и, следовательно,

[82] *A. Einstein, P. Ehrenfest.* Z. Phys., 1922, 11, 31. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 442.— *Ред.*).

[83] *N. Bohr.* G. d. Q., S. 149, прим. 1.— Позиция Бора отличается от принятой в настоящем обзоре. Бор исходит из предположения о том, что время установления допустимых ориентаций атомов должно по порядку величины совпадать со средним временем жизни возбужденного состояния атома. Подобная гипотеза плохо согласуется с излагаемыми ниже, в § 13, экспериментальными данными по эффекту Штарка, из которых следует, что время, необходимое для установления энергетических уровней атома, меньше среднего времени жизни состояний атома.

если нет дополнительного вырождения, одинаково для всех состояний. Это мы будем называть «естественным возбуждением». Сделаем теперь довольно очевидное предположение, что в случае естественного возбуждения при снятии вырождения с помощью внешнего поля полная интенсивность линии изменялась непрерывно. Это предположение приводит к некоторому соотношению между вероятностями перехода в вырожденном случае и тогда, когда имеется слабое внешнее поле, снимающее вырождение; при этом мы пренебрегаем величинами, пропорциональными интенсивности поля. Пусть n_r' и n_r'' — значения квантовых чисел в начальном и конечном состояниях вырожденного атома, а m' и m'' — все значения, пробегаемые квантовым числом, возникающие при снятии вырождения, и допустимые при заданных значениях n_r' и соответственно n_r''. Пусть, далее, $g_{n_r'}$ — статистический вес начального состояния в случае вырождения, совпадающий с числом соответствующих этому состоянию значений m', $A_{n''}^{n'}$ — вероятность перехода в вырожденном, а $A_{n'', m''}^{n', m'}$ — в невырожденном случаях. Тогда в силу принятого нами предположения об устойчивости для естественного возбуждения должно выполняться соотношение

$$g_{n'}A_{n''}^{n'} = \sum_{m', m''} A_{n'', m''}^{n', m'}. \qquad (95)$$

Можно высказать некоторые дополнительные утверждения, если вековое возмущение, обусловленное наложением внешнего поля, снимающего вырождение, сводится, как в случае аксиально-симметричного поля, к вращению вокруг некоторой выделенной оси. Предположим, что поле «слабое» (в смысле, указанном в предыдущем параграфе), и рассмотрим амплитуды $\mathfrak{C}_\tau$ гармоник электрического момента, отвечающих компонентам линий с $\Delta m = 0$ и $\Delta m = \pm 1$, оставаясь сначала в рамках классической теории. Каждую гармонику электрического момента в отсутствие внешнего поля мы должны разложить на колебание, параллельное оси поля, и колебания с правой и левой круговой поляризацией в плоскости, перпендикулярной этой оси. При наложении на исходное движение равномерного вращения вокруг оси поля вид траекторий не изменится. Останутся неизменными и амплитуды трех колебаний, на которые была разложена исходная гармоника. Произойдет лишь некоторая «расстройка» этих колебаний: частота линейного колебания останется неизменной (частота ν, соответствующая $\Delta m = 0$), в то время как частоты колебаний с левой и правой круговой поляризацией увеличатся или уменьшатся на частоту ν_m дополнительного вращения (частоты $\nu + \nu_m$ и $\nu - \nu_m$ отвечают соответственно $\Delta m = +1$ и $\Delta m = -1$). Если мы будем рассматривать лишь вековое возмущение (т. е. равномерное вращение вокруг оси поля) и пренебрежем возмущениями с короткими периодами, то совершаемая при этом относительная ошибка в значениях амплитуд названных трех гармоник электрического момента составит величину порядка $\nu_m/\delta\nu$,

где $\delta\nu$ — расстояние между соседними линиями в отсутствие внешнего поля.

Во всех последующих рассуждениях мы будем пренебрегать величинами порядка $\nu_m/\delta\nu$; поэтому и при переходе к амплитудам соответствующих интенсивностей [см. формулу (57)] различие в частотах между различными компонентами одной и той же невозмущенной линии не следует принимать во внимание. Обозначим через C_0 квадрат амплитуды линейного колебания, параллельного полю; через C_{+1} — квадрат амплитуды левополяризованного и через C_{-1} — квадрат амплитуды правополяризованного колебания в плоскости, ортогональной полю [все три величины находятся по формуле (56)]. Квадрат амплитуды исходной гармоники электрического момента обозначим через C. При этом следует иметь в виду, что согласно формуле (56) для колебаний с круговой поляризацией всегда справедливо соотношение $|\mathfrak{E}_\tau|^2 = \mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_y^2$. Следовательно, если радиус окружности равен a, то для того чтобы получать непосредственно величины, пропорциональные излученной энергии, необходимо положить $|\mathfrak{E}_\tau|^2 = 2a^2$. В зависимости от того, параллельно ли первоначальное колебание оси механического момента атома ($\Delta j = 0$) или оно является поляризованным по кругу и происходит в плоскости, ортогональной этой оси ($\Delta j = \pm 1$), мы получаем различные выражения для C_{+1}, C_0, C_{-1} через C и введенный в предыдущем параграфе угол Θ между осью момента импульса атома и осью поля. С помощью простых геометрических соображений, впервые предложенных Зоммерфельдом и Гейзенбергом[84], получаем:

$$\text{для}\quad \Delta j = 0:\qquad C_{+1} = C_{-1} = \frac{1}{2} C \sin^2\Theta, \qquad C_0 = C\cos^2\Theta,$$

$$\text{для}\quad \Delta j = \pm 1:\qquad C_{\pm 1} = \frac{1}{4} C(1+\cos\Theta)^2, \qquad C_{\mp 1} = \frac{1}{4} C(1-\cos\Theta)^2, \qquad C_0 = \frac{1}{2}(\sin^2\Theta). \tag{96}$$

Здесь в нижней строке верхний знак соответствует $\Delta j = +1$, нижний — $\Delta j = -1$. В том и другом случае сначала указаны квантовые скачки m и j, имеющие один и тот же знак ($\Delta m = \Delta j$), а затем — скачки m и j противоположного знака ($\Delta m = -\Delta j$). При вычислении, на основе классической теории — по формуле (57), полной интенсивности излучения с частотами $\nu + \nu_m$, $\nu - \nu_m$, ν трех составляющих исходной гармоники получим величины, пропорциональные в пределах указанной выше точности квадратам амплитуд C_{+1}, C_{-1}, C_0.

Подставляя в формулу (96) вместо $\cos\Theta$ его квантовотеоретическое значение m/j [ср. соотношение (82)], получаем квантовотеоретическое описание вероятностей переходов между компонентами линий в пределе больших квантовых чисел m и j, основанное на принципе соответствия. Однако при малых значениях квантовых чисел такой подход, как и вооб-

[84] *A. Sommerfeld, W. Heisenberg*. Z. Phys., 1922, 11, 131. См. также более раннюю работу: *A. Landé*. Z. Phys., 1921, 5, 231.

ще принцип соответствия в существующей ныне формулировке, не позволяет делать каких-либо количественных утверждений, поскольку квантовые числа m и j в начальном и в конечном состояниях могут принимать различные значения. Однако в последнее время в рассматриваемом нами частном случае «слабого» аксиально-симметричного внешнего поля удалось существенно усовершенствовать вычисление интенсивности. Подробное обоснование этих новых результатов мы разобьем на ряд этапов, и на каждом этапе выделенным свойствам значений интенсивности, вычисленных в рамках классической теории, будем сопоставлять точные квантовотеоретические значения вероятностей перехода.

Первое, что следует учесть, — это поляризацию суммарного излучения, соответствующего определенной линии невозмущенного спектра. Если наблюдение производится в направлении, ортогональном полю (например, в направлении оси x), то воспринимаемое излучение имеет две линейно-поляризованные компоненты: в направлении оси y (ортогональной полю и направлению, в котором производится наблюдение) и в направлении оси z (параллельной полю). Интенсивность этих компонент пропорциональна соответственно $|\mathfrak{E}_y|^2$ и $|\mathfrak{E}_z|^2$. Первая из этих величин, $|\mathfrak{E}_y|^2$, с которой связана интенсивность σ-компоненты, в силу соотношения $|\mathfrak{E}_x|^2 = |\mathfrak{E}_y|^2$ равна $^1/_2\ C_{+1}$ или $^1/_2 C_{-1}$, поскольку величина $|\mathfrak{E}_x|^2$, составляющая половину всей излученной энергии σ-компоненты, не дает вклада при поперечном наблюдении. Наоборот, величина $|\mathfrak{E}_z|^2 = C_0$, связанная с π-компонентой, достигает своего максимального значения. Мы утверждаем, что, согласно классической теории, полное излучение большого числа атомов, имеющих равновероятную ориентацию по всем направлениям, неполяризовано. Более точный смысл этого утверждения состоит в следующем: если усреднение по всем ориентациям атома производить по формуле

$$\overline{f(\vartheta)} = \frac{1}{4\pi}\int f\,d\Omega = \frac{1}{2}\int_0^\pi f(\vartheta)\sin\Theta\,d\vartheta,$$

то средние значения величин C_{+1}, C_{-1} и C_0 равны

$$\bar{C}_{+1} = \bar{C}_{-1} = \bar{C}_0. \tag{97}$$

Этот результат нетрудно получить из соотношений (96) как для $\Delta j = 0$, так и для $\Delta j = \pm 1$ или непосредственно усмотреть из геометрических соображений. Отсутствие поляризации полного излучения при наблюдении в направлениях, ортогональных и параллельных полю, означает, что и при наблюдении в любом направлении полное излучение не будет обладать поляризацией.

Квантовая теория приводит нас также к заключению о том, что полное излучение не должно быть поляризованным; однако на этот раз отсутствие поляризации связывается с различной резкостью π- и σ-компонент. Предположению классической теории о равной вероятности любой ориентации оси атома в квантовой теории отвечает равная вероятность допу-

стимых ориентаций, принадлежащих различным значениям квантового числа m. Такое распределение возбужденных атомов совпадает с естественным возбуждением, определение которого уже приводилось, поскольку ввиду отсутствия дальнейшего вырождения статистические веса всех состояний, возникающих из одного и того же первоначального состояния, равны. Кроме того, в пределе при больших значениях квантового числа j такое распределение переходит в классическое распределение — равновероятное распределение всех ориентаций атома. Но именно при естественном возбуждении интенсивности линий (разностью частот, соответствующих линиям, мы пренебрегаем) можно считать пропорциональными вероятностям перехода, и мы приходим к требованию

$$\sum A_{+1} = \sum A_{-1} = \sum A_0. \tag{97'}$$

Суммы вероятностей перехода A_{+1} и A_{-1} берутся по всем σ-компонентам ($\Delta m = +1$ и $\Delta m = -1$), на которые распадается при наложении внешнего поля одна и та же линия невозмущенного спектра, а сумма вероятностей перехода A_0 — по всем π-компонентам той же линии ($\Delta m = 0$). Требование отсутствия поляризации полного излучения в аксиально-симметричном поле при естественном возбуждении было впервые сформулировано Бором [85] и называется «спектроскопической стабильностью». С другой стороны, необходимо подчеркнуть, что при других типах возбуждения, отличных от естественного, полное излучение во внешнем поле, разумеется, может обладать поляризацией. В качестве подтверждения можно сослаться на работы Вихерна [86] и Рауш фон Траубенберга [87], наблюдавших поляризацию полного излучения во внешнем магнитном поле. Возбуждение типа, отличного от «естественного», возникает даже при облучении поляризованным светом с частотой, равной частоте линии поглощения. Поляризация флуоресцентного излучения для этого случая будет рассмотрена в § 18. С другой стороны, в § 16 мы познакомимся с одним, не зависящим от конкретного типа возбуждения, следствием, к которому приводит в области дисперсионных явлений соотношение устойчивости (97').

Второе свойство классических величин C_{+1}, C_0 и C_{-1}, которым мы воспользуемся, состоит в том, что их сумма, пропорциональная полной энергии, излученной всеми атомами с одинаковой ориентацией, имеет одно и то же значение для любого угла Θ:

$$C_{+1} + C_0 + C_{-1} = C. \tag{98}$$

Отсюда видно, что энергия первоначального колебания при наложении внешнего поля разбивается на три части, соответствующие трем пар-

---

[85] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil II, S. 121, 122. См. также *H. A. Kramers*. Dissert., 1919, S. 49. Точка зрения, принятая Бором в его более поздней работе (G. d. Q., S. 149), не соответствует современному состоянию теории.

[86] *W. Wichern*. Dissert. Göttingen, 1913; см. также статью В. Фогта по магнетооптике: *W. Voigt*. Handbuch der Elekrizität, Bd. IV, S. 624.

[87] *Rausch von Traubenberg*. Naturwissenschaften, 1922, 10, 791.

циальным колебаниям: двум — в плоскости, ортогональной полю, и одному — в направлении, параллельном оси поля. Механизм разделения первоначального колебания на три части зависит от ориентации атома, однако сумма всех трех слагаемых всегда остается одной и той же. Обусловлено это тем, что в рассматриваемом случае вековое возмущение имеет чрезвычайно простой характер: оно состоит из равномерного вращения, которое накладывается на исходное невозмущенное движение и не меняет вида его траекторий.

Сформулируем теперь аналогичное свойство квантовотеоретических вероятностей перехода. Рассмотрим такие процессы перехода, которые в отсутствие внешнего поля соответствуют одной и той же линии, вследствие чего как начальные, так и конечные состояния отличаются лишь значением квантового числа m. Суммарная вероятность всех переходов, начинающихся с одного из таких стационарных состояний, реализующихся во внешнем аксиально-симметричном поле, одинакова, какое бы из квантовых состояний, отличающихся лишь значением m, мы ни выбрали в качестве исходного. Аналогичное условие необходимо наложить и на сумму вероятностей всех переходов, заканчивающихся в одном из рассматриваемых состояний; это связано с тем, что испускание и поглощение излучения протекают совершенно однотипно, и если учесть равенство статистических весов состояний во внешнем поле и пренебречь разностью частот между отдельными компонентами спектральной линии, то согласно соотношению (17) вероятности поглощения B будут пропорциональны вероятностям испускания A. Итак, мы получаем соотношения:

$$A_{m+1}^{m} + A_{m-1}^{m} + A_{m}^{m} = A, \qquad (98_1)$$

$$A_{m}^{m+1} + A_{m}^{m-1} + A_{m}^{m} = A', \qquad (98_2)$$

причем их правые части не зависят от m. Для состояния «на границе», где вследствие ограничения (83) данному значению m не могут отвечать все три перечисленные выше компоненты (рис. 2), «лишние» коэффициенты вероятности следует просто отбрасывать, т. е. полагать равными нулю. Значение константы A' определяется одновременно с заданием константы A, ибо, просуммировав соотношение (98_1) по всем начальным [или соотношение (98_2) — по всем конечным] значениям m, мы в обоих случаях получим в левой части сумму вероятностей всех допустимых переходов, а в правой — константу A (или A'), умноженную на число всех начальных (или конечных) состояний. Если обозначить через j_a и j_e значения квантового числа j в начальном и в конечном состояниях, то в силу соотношения (83) число начальных и конечных состояний будет соответственно равно $2j_a + 1$ и $2j_e + 1$ (как при полуцелых, так и при целых значениях j и m), так что

$$(2j_a + 1) A = (2j_e + 1) A'. \qquad (99)$$

Так называемые «правила сумм» (98) для интенсивностей в частном случае

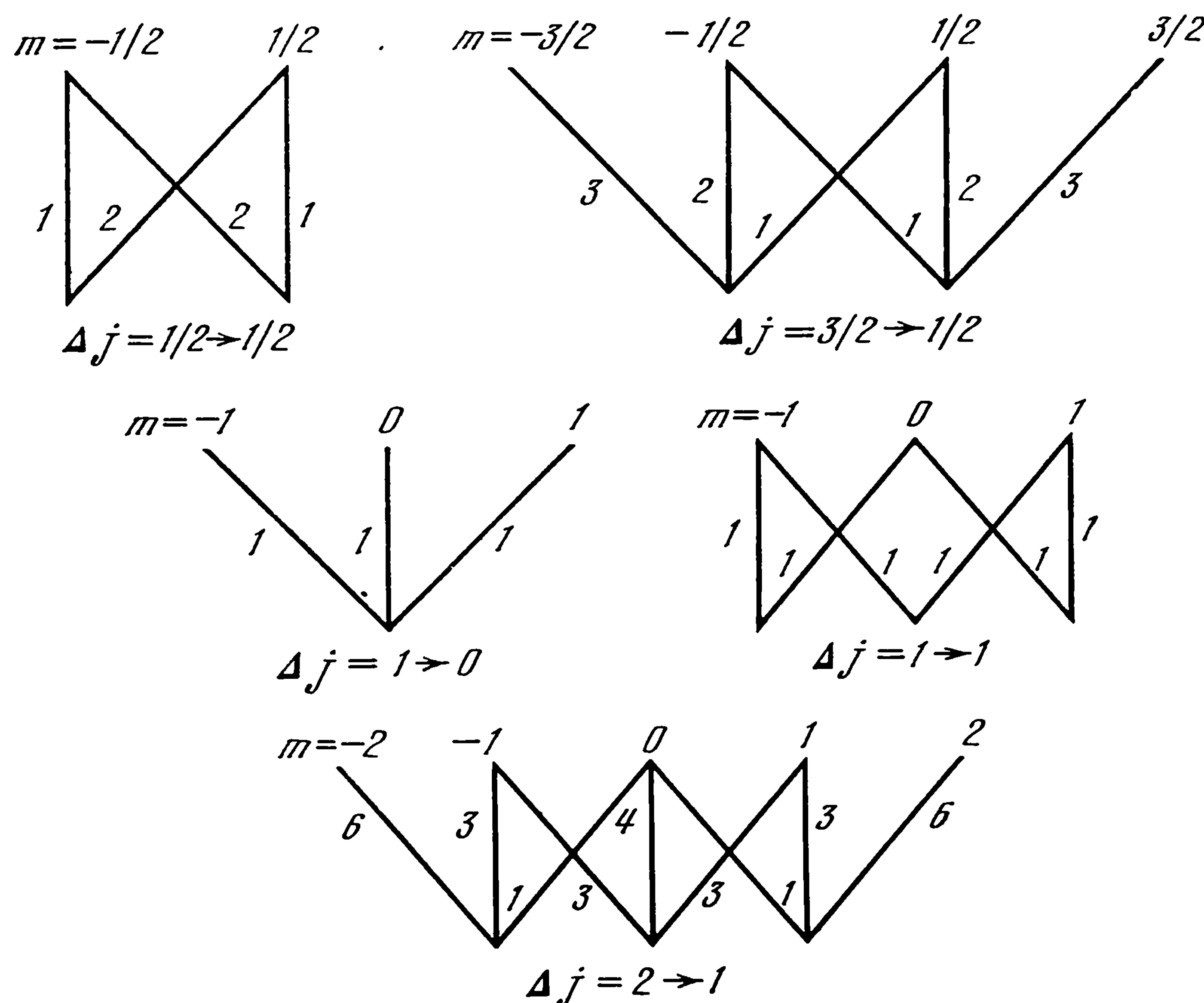


Рис. 2. Схема интенсивностей зеемановских компонент

зеемановских компонент были впервые установлены Орнштейном и Бургером [88] по аналогии с ранее открытыми этими авторами правилами для интенсивностей линий мультиплета (результат Орнштейна и Бургера мы обсудим позднее, в § 40, при рассмотрении более подробной классификации спектров). В проводимом нами анализе мы придерживались принадлежащей Гейзенбергу [89] физической интерпретации правил сумм как квантовотеоретического аналога соответствующего свойства (98) интенсивностей, вычисляемых по правилам классической теории.

Возникает вопрос, в какой мере правила сумм (98) и правило поляризации (97′) определяют соотношение интенсивностей компонент, на которые распадается во внешнем поле спектральная линия? Из соображений симметрии мы можем приписать одинаковые вероятности перехода тем компонентам, которые переходят друг в друга при одновременном изменении знака квантового числа m как в начальном, так и в конечном состояниях. Тогда соотношение $\Sigma A_+ = \Sigma A_-$ будет выполняться тождественно. Используя это тождество, нетрудно показать с помощью простых выкладок, что правил (97′) и (98) достаточно для однозначного задания всех относительных интенсивностей, если наименьшее из двух чисел j_a и j_e (обозначим его j_1) равно 0, $^1/_2$ или 1. Однако в общем случае для задания всех

[88] *L. S. Ornstein*, *H. C. Burger*. Z. Phys., 1924, 29, 241.
[89] *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1925, 31, 617.

интенсивностей не хватает $j_1 - 1/2$ соотношений при полуцелом j и $j_1 - 1$ соотношений при целом j. Интенсивности компонент для трех частных случаев $j_1 = 0$, $1/2$ или 1 содержатся в пяти схемах, изображенных на рис. 2. Единицы, в которых измеряются интенсивности, соответствующие линиям на этих схемах, произвольны. Несущественно также, какой из уровней — верхний или нижний — считать сопоставленным начальному и конечному состояниям. Над каждой вертикалью указано значение m, которым обладают принадлежащие ей состояния. Первые две схемы $j_a = 1/2$, $j_e = 1/2$ и $j_a = 1/2$, $j_e = 3/2$ отвечают двум D-линиям Na, образующим дублет. Третья схема $j_a = 0$, $j_e = -1$ реализуется в резонансных линиях спектров щелочноземельных элементов, а также Hg, Cd и Zn. Заметим, что в силу правила поляризации линия, для которой как в начальном, так и в конечном состояниях $j = 0$, не может наблюдаться в слабых полях (и в отсутствие внешнего поля). Следует также иметь в виду, что в силу наших правил (97′) и (98) в случае $j_a = j_e = 1$ π-компонента, соответствующая переходу $m = 0 \to m = 0$, обладает нулевой интенсивностью. Этот результат мы сейчас обобщим.

Крониг [90] и Хенль [91], опираясь на предположения, выходящие за рамки приведенных выше правил, независимо друг от друга сумели чисто теоретическим путем получить точные значения вероятностей переходов для компонент линий. Эти авторы предположили, что искомые вероятности переходов представляют собой квадратичные формы относительно m, правда, с различными коэффициентами для π- и σ-компонент, а также для случаев $\Delta j = 0$ и $\Delta j = \pm 1$. Действительно, подстановка $\cos\Theta = m/j$ (а также $\sin^2\Theta = 1 - \frac{m^2}{j^2}$) в формулу (96) приводит, по крайней мере в пределе больших квантовых чисел m и j, к квадратичной зависимости вероятностей перехода от квантового числа m и наводит на мысль о том, что такая же зависимость должна наблюдаться и при малых квантовых числах. Правила сумм (98) и поляризации (97′) позволяют однозначно (с точностью до общего множителя) определить коэффициенты квадратичной формы и приводят к следующему результату:

для $\Delta j = 0$:

$$A^{m,j}_{m+1,j} : A^{m,j}_{m,j} : A^{m,j}_{m-1,j} = A^{m+1,j}_{m,j} : A^{m,j}_{m,j} : A^{m-1,j}_{m,j} = \frac{1}{2}(j-m)(j+m+1) : m^2 : \frac{1}{2}(j+m)(j-m+1), \tag{100$_1$}$$

для $\Delta j = \pm 1$:

$$A^{m-1,j}_{m,j+1} : A^{m,j}_{m,j+1} : A^{m+1,j}_{m,j+1} = A^{m,j+1}_{m-1,j} : A^{m,j+1}_{m,j} : A^{m,j+1}_{m+1,j} = \frac{1}{2}(j+m)(j+m+1) : (j+1-m)(j+1+m) : \frac{1}{2}(j-m)(j-m+1). \tag{100$_2$}$$

[90] *R. Kronig*. Z. Phys., 1925, 31, 885. См. также *S. Goudsmit*, *R. Kronig*. Naturwissenschaften, 1925, 13, 90.

[91] *H. Hönl*. Z. Phys., 1925, 31, 340.

Найденные значения вероятностей A удовлетворяют правилам (97′) и (98). Если ввести константу A из соотношения (98), определяющую сумму вероятностей переходов, начинающихся с одного и того же уровня, то те же вероятности можно записать в виде:

$$A^{m,j}_{m\pm 1,j} = \frac{A^j_j}{j(j+1)}\frac{1}{2}(j\mp m)(j\pm m+1),$$
$$A^{m,j}_{m,j} = \frac{A^j_j}{j(j+1)}m^2; \tag{101$_1$}$$

$$A^{m,j}_{m\pm 1,j+1} = \frac{A^j_{j+1}}{(2j+3)(j+1)}\frac{1}{2}(j\pm m+2)(j\pm m+1),$$
$$A^{m,j}_{m,j+1} = \frac{A^j_{j+1}}{(2j+3)(j+1)}[(j+1)^2-m^2]; \tag{101$_2$}$$

$$A^{m,j}_{m\pm 1,j-1} = \frac{A^j_{j-1}}{(2j-1)j}\frac{1}{2}(j\mp m)(j\mp m-1),$$
$$A^{m,j}_{m,j-1} = \frac{A^j_{j-1}}{(2j-1)}(j^2-m^2). \tag{101$_3$}$$

Отсюда непосредственно видно, что в пределе больших значений m и j эти формулы переходят в классические, возникающие из соотношений (96) при подстановке $\cos\Theta = m/j$, $\sin^2\Theta = 1-\frac{m^2}{j^2}$. Далее мы видим, что «на границе» величины A для «лишних» компонент автоматически обращаются в нуль. Так, при $m = j$, когда соответствующие компоненты не существуют, $A^{m,j}_{m+1,j} = 0$, $A^{m,j}_{m+1,\,j-1} = 0$ и $A^{m,j}_{m,j-1} = 0$. Наконец, из выражения для $A^{m,j}_{m,j}$ следует, что при $\Delta j = 0$ *π-компонента, отвечающая переходу* $m = 0 \to m = 0$, *всегда обладает нулевой интенсивностью* (аналогичное утверждение при $\Delta j = +1$ было бы неверно). В этом и состоит правило, открытое Ланде [92]. Это правило можно вывести и из классической формулы (96), поскольку при $\Delta j = 0$ как в начальном, так и в конечном состояниях $\cos\Theta$, а поэтому и C_0, обращается в нуль. Следует еще раз подчеркнуть, что найденные значения вероятностей переходов справедливы лишь в том приближении, в котором допустимо пренебрегать величинами, пропорциональными напряженности поля (т. е. величинами порядка $\nu_m/\delta\nu$), что вычислять интенсивности по значениям вероятностей переходов мы можем лишь после того, как примем предположение о «естественном возбуждении», и что, приняв это предположение, мы должны делить вероятности переходов на 2, чтобы получить интенсивности σ-компонент при наблюдении в трансверсальном по отношению к полю направлении. Сравнение теории с экспериментом, насколько можно судить, подтверждает правиль-

[92] *A. Landé*. Z. Phys., 1921, 5, 231.

ность этих выводов [93]. Соответствующие правила для интенсивностей линий мультиплетов, требующие введения специальных модельных представлений, мы обсудим в § 40.

В заключение этого параграфа нам бы хотелось сделать еще одно замечание принципиального характера. Приведенные выше выражения для интенсивностей компонент линий до сих пор применялись лишь в частном случае, когда внешним аксиально-симметричным полем является однородное магнитное поле (зеемановские компоненты). Однако вопрос о значениях вероятностей перехода в аксиально-симметричном поле мы хотели бы рассматривать здесь как чисто кинематический, поскольку важно лишь то обстоятельство, что вековое возмущение, обусловленное внешним полем, представляет собой равномерное вращение вокруг оси поля, наложенное на невозмущенное движение. Правильность подобной точки зрения следует из того, что значения энергии атома, находящегося в магнитном поле, не входят в формулы интенсивности. Мы имеем здесь дело с частным случаем еще неизвестной нам общей квантовой кинематики, которая должна занять место классической кинематики, оперирующей с однозначно определенными траекториями электронов. Формулы (101) показывают (по крайней мере, формально), какие операции квантовой кинематики должны заменить принятое в классической кинематике разложение гармонического колебания на линейную компоненту в направлении, параллельном некоторому фиксированному направлению, и на две — правую и левую — круговые компоненты в плоскости, ортогональной этому направлению. С этой точки зрения формулы (101) следует считать выполняющимися с указанной выше степенью точности и для компонент линий в однородном электрическом поле (эффект Штарка).

§ 13. Конечная ширина стационарных состояний. Теория ширины линии

Еще при обсуждении вопроса о роли случайного во временно́й картине спонтанных процессов перехода (§ 2), а также взаимосвязи между рассеянием и поглощением излучения (§ 5) мы пришли к выводу, что стационарные состояния атома нельзя считать имеющими нулевую ширину. Наоборот, необходимо предположить, что свойства квантовых состояний атома, такие, как, например, уровни энергии, могут изменяться в пределах некоторого конечного, хотя и сравнительно малого, промежутка. Эта гипотеза допускает непосредственное обоснование и в духе боровского принципа соответствия [94]. Действительно, согласно принципу соответствия существование стационарных состояний с нулевой шириной и с впол-

---

[93] См. прим. 90. *L. S. Ornstein*, *H. C. Burger*, *W. C. van Geel*. Z. Phys., 1925, 32, 681; *W. C. van Geel*. Z. Phys., 1925, 33, 836.

[94] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil II, S. 94, 95 (в особенности постулат 1); G. d. Q., S. 119, 127, 150—152. См. также *P. Epstein*. München. Ber., 1919, S. 73. Формулировка Эпштейна более тесно связана с классической теорией и не вполне отвечает современному уровню знаний по этому вопросу.

не определенными свойствами обусловлено тем, что движение, происходящее в рассматриваемой системе, мы можем описывать с помощью ряда Фурье, содержащего «точные» (не «размазанные») значения частот ν_τ. Однако процессы перехода возмущают движение, и поэтому его частоты (величины, обратные периодам) не могут быть чисто кинематически определены с точностью, превосходящей по порядку величины единицу, деленную на среднее время жизни атома в соответствующих квантовых состояниях. Отсюда в силу принципа соответствия следует существование некоторого интервала, в пределах которого может изменяться значение энергии, отвечающее данному квантовому состоянию, что в свою очередь (в силу условия частот) приводит к конечной ширине спектральной линии, испускаемой большим числом атомов одного и того же вещества, находящихся в одном и том же возбужденном состоянии. В отличие от доплеровского уширения и уширения вследствие столкновений с большим числом атомов (о них мы еще будем говорить особо) эта ширина называется *естественной шириной* спектральной линии. Таким образом, с изложенной здесь квантовотеоретической точки зрения естественная ширина спектральной линии представляет собой статистический эффект, не связанный с протеканием элементарных процессов во времени. Как уже подчеркивалось в § 2, естественно предположить, что продолжительность элементарного процесса (если это понятие вообще допускает определение, имеющее физический смысл) не может быть существенно больше периода испускаемого света. При этом каждому процессу испускания соответствует строго определенная частота, вычисляемая из условия частот по разности энергий начального и конечного состояний. Против подобной точки зрения можно было бы возразить, указав на то, что физически частоту света можно определить лишь с помощью интерференционных явлений, и соответствие между отдельным процессом испускания и частотой, о котором мы только что говорили, должно носить чисто формальный характер, ибо интерференционные явления еще не вписались сколько-нибудь естественным образом в квантовотеоретическую картину процессов излучения. Тем не менее мы пока будем придерживаться изложенной выше квантовой теории естественной ширины спектральных линий, надеясь, что в будущем, когда законы, которым подчиняются пространственно-временные характеристики процессов перехода, станут полностью известными, указанную трудность удастся устранить.

Совершенно иную интерпретацию естественной ширины спектральной линии дает классическая теория. В ней в качестве модели используется спектральная линия гармонического осциллятора, энергия которого вследствие излучения (более подробно см. § 10) убывает экспоненциально:

$$E = E_0 e^{-\gamma t}.$$

Если время затухания $1/\gamma$ велико по сравнению с собственной частотой осциллятора (а именно этим случаем мы и хотим ограничиться сначала), то экспоненциальный спад энергии приводит к экспоненциальному убыванию амплитуды колебания осциллятора с вдвое меньшей константой

затухания $^1/_2\gamma$, поскольку энергия пропорциональна квадрату амплитуды. Таким образом, классическая теория утверждает, что при излучении мы имеем дело с затухающими колебаниями осциллятора, происходящими по закону

$$x = C_0 e^{-{}^1/_2\gamma t} \cos(2\pi\nu_0 t + \delta). \tag{102}$$

Входящую в правую часть константу γ надлежит вычислять по формуле (66). Следует также заметить, что к полученному результату приводят не только косвенные соображения, связанные с рассмотрением энергии, но и прямой учет реакции излучения в рамках классической теории. Затухание колебаний при излучении приводит к тому, что при спектральном разложении (имеется в виду физическое разложение, осуществляемое каким-нибудь спектральным прибором, например дифракционной решеткой) колебание осциллятора так же, как и испускаемое им излучение, охватывает спектральную область конечной ширины. В частности, для экспоненциально затухающего колебания (102), начинающегося в момент времени $t = 0$, мы получаем разложение в интеграл Фурье

$$x = \int\limits_0^\infty C(\nu) \cos[2\pi\nu t + \beta(\nu)]\, d\nu,$$

причем $C(\nu)$ в окрестности $\nu = \nu_0$ удовлетворяет соотношению

$$|C(\nu)|^2 = C_0^2 \,\frac{1}{\frac{1}{4}\gamma^2 + [2\pi(\nu - \nu_0)]^2}\,. \tag{103}$$

Существенно, что в классической теории ширина и форма спектральной линии обусловлены конечной протяженностью во времени процесса испускания, постепенным убыванием амплитуды колебания (вплоть до его полного прекращения).

Итак, объяснения, даваемые классической и квантовой теориями ширине спектральной линии, прямо противоположны. Это — лишь частное проявление носящего общий характер глубокого различия, с которым мы еще будем неоднократно встречаться в дальнейшем, между дискретно-энергетической и непрерывно-осцилляторной сторонами процессов излучения. Не предпринимая здесь попыток уменьшить это различие, мы хотим тем не менее выяснить, в какой мере принцип соответствия позволяет установить связь между противоположными сторонами процессов излучения. Принцип соответствия сопоставляет каждой компоненте Фурье при классическом описании протекания процесса во времени квантовый процесс перехода, в силу чего компонента Фурье в квантовой теории обретает бóльшую самостоятельность, нежели она имела в классической теории. Возвращаясь к теории ширины спектральной линии, можно сказать, что уже упоминавшаяся ранее интерпретация конечной ширины квантовых состояний в духе принципа соответствия устанавливает связь между шириной диапазона, в пределах которого могут изменяться свойства атома,

находящегося в интересующем нас состоянии, и возмущением, вносимым в гармоники движения процессами перехода, начинающимися из этого состояния. Таким образом, и с точки зрения квантовой теории следует ожидать зависимости между шириной линии и суммарной величиной вероятностей переходов, а убывание энергии атома в среднем так же, как и в классической теории, будет определяться значениями этих вероятностей. Это обстоятельство позволяет сравнивать относящиеся к большому числу атомов статистические результаты, вытекающие, с одной стороны, из классической, а с другой — из квантовотеоретической интерпретации ширины спектральной линии.

Чтобы описать возникающую здесь ситуацию количественно, рассмотрим эксперименты по затуханию свечения каналовых лучей в том виде, как они были проведены В. Вином [95] и Демпстером [96]. В этих экспериментах возбужденные до свечения каналовые лучи, атомы которых обладают определенной скоростью, из области с высоким давлением газа попадали в область с настолько разреженным газом, что в ней не происходило соударений атомов, образующих каналовые лучи, с другими атомами. При этом наблюдалось экспоненциальное убывание интенсивности свечения со временем (время измерялось по длине пути, проходимого каналовыми лучами). Величина постоянной затухания варьировала от спектральной линии к спектральной линии и от атома к атому, не выходя при этом по порядку величины за пределы диапазона 10^{-7} — 10^{-8} *сек* (именно такой результат можно было бы предсказать на основе классической теории для свечения в видимой части спектра, если его затухание интерпретировать с помощью модели колеблющихся электронов). В квантовой теории убывание интенсивности каналовых лучей, очевидно, следует объяснять экспоненциальным убыванием со временем числа возбужденных атомов, обусловленным законом радиоактивного распада и происходящим, как уже говорилось в § 2 [см. формулы (11) и (12)], вследствие спонтанных процессов испускания. Если из данного возбужденного состояния n возможен лишь один переход с излучением, то постоянная затухания γ просто совпадает с вероятностью A_m^n этого перехода. Если же из состояния n начинается несколько переходов, отвечающих, вообще говоря, различным частотам ν_m^n, то интенсивность соответствующих спектральных линий, как следует из § 2, убывает с той же постоянной затухания γ_n, что и число N_n атомов, находящихся в возбужденном состоянии n. При этом постоянная γ_n равна сумме вероятностей A_m^n всех переходов, начинающихся из состояния n, т. е. совпадает с величиной, обратной среднему времени жизни состояния n, определяемому формулой (13):

$$A_n = \frac{1}{T_n} = \sum_m A_m^n. \tag{104}$$

---

[95] *W. Wien.* Ann. Phys., 1919, 60, 597; 1921, 66, 229; 1924, 73, 483; 1925, 76, 109.
[96] *A. J. Dempster.* Phys. Rev., 1920, 15, 138; Astrophys. J., 1923, 57, 193.

Таким образом, согласно этой теории [см. формулу (11)], отношение интенсивностей любых двух спектральных линий должно определяться величинами $A_m^n \cdot h\nu_m^n$. Отсюда для интенсивности линий J_m^n получаем

$$J_m^n = N_0 A_m^n h\nu_m^n e^{-A_n t}, \qquad (105)$$

где N_0 — число атомов, находящихся в момент времени $t = 0$ в состоянии n.

Итак, относительно убывания со временем свечения, обусловленного большим числом возбужденных атомов, квантовая теория приводит к тому же результату, к какому приводила бы классическая теория, если бы постоянная затухания осциллятора определялась формулой (104). Это наводит на мысль о том, что *распределение интенсивности, возникающее при спектральном разложении излучения, испускаемого атомами, должно совпадать с распределением интенсивности излучения, испускаемого, согласно классической теории, осцилляторами с постоянными затухания, определяемыми по формуле* (104). Это соображение было использовано Штерном и Фольмером [97] для объяснения различных явлений и оказалось плодотворным в других случаях (см. § 17). Если постоянную затухания γ положить равной величине A_n из формулы (104), то спектральное распределение интенсивности излучения будет определяться соотношением (103). Необходимо подчеркнуть, что принятие сформулированной выше гипотезы отнюдь не означает предположения о возможности описания излучения, испускаемого отдельным атомом, с помощью модели классического осциллятора. Более того, отдельный акт испускания должен происходить за время, несущественно большее периода колебания света, и ему тем не менее должна соответствовать вполне определенная частота, удовлетворяющая условию частот. Задача будущей квантовой теории должна состоять в том, чтобы с помощью уточненных представлений о конечной ширине квантовых состояний объяснить, как статистический результат, описываемый формулой (103) или соответственно формулой (102) и относящийся к излучению, испускаемому большим числом атомов, проявляется в отдельных актах испускания. Пока же мы хотим лишь подчеркнуть, что предпринимавшиеся различными авторами [98] попытки описывать конечную ширину стационарных состояний с помощью непрерывной функции распределения, имеющей максимумы в местах, отвечающих этим состояниям, нельзя считать удовлетворительными без дальнейшего обоснования. В самом деле, с одной стороны, в силу условия, выведенного Эренфестом из второго начала термодинамики, эта функция распределения должна быть адиабатически инвариантной (см. § 8). С другой стороны, как следует из развитой выше теории, ширина спектральной линии определяется средним временем жизни стационарного состояния, т. е. величиной, не являющейся адиабатическим инвариантом. В случае поглощения, который

---

[97] *O. Stern, M. Volmer.* Phys. Z., 1919, **20**, 183.

[98] *P. Ehrenfest.* Naturwissenschaften, 1923, **11**, 543, в особенности прим. 56; *R. Becker.* Z. Phys., 1924, **27**, 173.

мы обсудим в § 17, естественная ширина спектральной линии и распределение интенсивности допускают экспериментальную проверку.

До сих пор мы не учитывали тех процессов перехода с излучением, которые начинались из состояния m. Если сначала все атомы находятся в состоянии n, то с течением времени, испуская излучение с частотами ν_m^n, часть из них может перейти в состояние m. В свою очередь атомы, находящиеся в состоянии m, могут испускать излучение с частотами ν_l^m. В этом случае, аналогичном распаду в сравнительно длинной радиоактивной цепочке, экспоненциальное убывание интенсивности излучения с частотами ν_m^n будет происходить одновременно с возрастанием интенсивности излучения с частотами ν_l^m. Подтвердить экспериментально это теоретическое предсказание до сих пор еще не удалось, поскольку соответствующие частоты в большинстве случаев лежат в невидимой части спектра. Учет последующих процессов переходов, начинающихся из состояния m, достигнутого при первом переходе, особенно важен потому, что среди частот, соответствующих этим переходам, содержатся и такие, которые совпадают с частотами ν_n^m. Следует заметить, что указанное совпадение частот становится существенным лишь тогда, когда оно происходит с той степенью точности, которая определяется естественной шириной линии. Такое совпадение частот всегда происходит в пределе очень больших квантовых чисел n, m, l, поскольку частоту излучения с достаточно хорошим приближением можно считать зависящей лишь от разности квантовых чисел в начальном и конечном состояниях. Кроме того, совпадение всех частот излучения системы происходит в случае квантового (планковского) гармонического осциллятора, поскольку все эти частоты ν_n^{n+1} равны собственной частоте осциллятора. На этот раз применение закона радиоактивного распада к начальному состоянию, в котором все атомы находились в одном и том же квантовом состоянии m, уже не приводит к экспоненциальному убыванию [с постоянной затухания, определяемой формулой (104)] интенсивности излучения с частотой ν: этому препятствует постепенное увеличение интенсивности излучения, соответствующего процессам перехода из состояния m в состояние l. Зоммерфельд и Гейзенберг [99] обратили внимание на то, что в пределе больших квантовых чисел убывание интенсивности излучения, вычисленное в рамках классической теории по реакции излучения, зависит лишь от одной постоянной затухания, которая асимптотически совпадает с разностью $A_n^{n+1} - A_{n-1}^n$ вероятностей процессов перехода между последовательно расположенными состояниями. Не вдаваясь в подробности, подчеркнем лишь, что приведенное выше упрощенное описание естественной ширины спектральной линии значением постоянной экспоненциального затухания (104) нуждается в некоторой модификации, если частоты, отвечающие последовательным процессам перехода

---

[99] *A. Sommerfeld, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1922, **10**, 393. В этой работе проблема ширины линии обсуждалась с точки зрения, которая в существенных пунктах расходится в принятой в настоящем обзоре.

(в пределе больших квантовых чисел или в случае планковского осциллятора), совпадают.

Другой эксперимент со свечением каналовых лучей, произведенный Штарком [100] и представляющий интерес в связи с проблемой естественной ширины спектральной линии, позволяет получить некоторые сведения о частоте излучения атомов, движущихся в электрическом поле. Этот эксперимент привел к фундаментальному открытию: он позволил обнаружить расщепление спектральных линий во внешнем электрическом поле на ряд компонент. Теорию эффекта Штарка мы подробно обсудим в § 22—24. Для интересующего же нас вопроса особое значение имеет один результат, анализ которого был дан Фёрстерлингом и Демпстером [101]. Оказалось, что излучение, испускаемое определенной точкой прибора, имеет те же частоты, что и излучение атомов, длительное время находившихся в постоянном внешнем поле с напряженностью, равной напряженности реального поля в рассматриваемой точке прибора. Этот результат особенно замечателен потому, что в эксперименте Штарка напряженность электрического поля в точке, где находится возбужденный атом, существенно изменяется уже на протяжении среднего времени жизни соответствующего возбужденного состояния. С принятой в настоящем обзоре квантовотеоретической точки зрения (отрицающей, в отличие от волновой теории, прямую связь между естественной шириной линии и продолжительностью отдельного акта испускания и считающей, что условие частот всегда однозначно определяет частоту излучения по разности энергий начального и конечного состояний) этот результат означает, что уровни энергии, отвечающие квантовым состояниям во внешнем электрическом поле, устанавливаются за время, которое мало́ по сравнению со временем жизни возбужденного состояния. Существенного отклонения частоты излучения, испущенного в некоторый момент времени, от ее вычисленного квазистатического (адиабатического) значения следует ожидать лишь тогда, когда интенсивность внешнего поля в точке, где находится возбужденный атом, заметно изменяется за время, совпадающее по порядку величины с периодом векового возмущения, вносимого внешним полем в движение атома. Таким образом, условие квантования $J = nh$ теряет смысл, если соответствующая основная частота мала по сравнению с величиной, обратной среднему времени жизни стационарных состояний атома («почти вырожденная» система) [102].

---

[100] *J. Stark*. Elektrische Spektralanalyse. Leipzig, 1914.

[101] *K. Försterling*. Z. Phys., 1922, 10, 387; *J. Dempster*. Astrophys. J., 1923, 57, 193. Этот экспериментальный факт с позиций волновой теории рассматривали также Бор, Крамерс и Слетер (*N. Bohr*, *H. Kramers*, *J. Slater*. Z. Phys., 1924, 24, 69) в связи с их рассуждениями (см. § 15). Однако их теоретические представления в настоящее время нельзя считать правильными.

[102] См. также работы Эренфеста и Брейта [*P. Ehrenfest*, *G. Breit*. Z. Phys., 1922, 9, 207. (Русск. перев.: *П. Эренфест*. Относительность, кванты, статистика. М., 1972, стр. 75.— *Ред.*)] и Эренфеста и Толмена (*P. Ehrenfest*, *R. C. Tolman*. Z. Phys. Rev., 1924, 24, 287) о системах с коротким «микропериодом» и очень большим «макропериодом».

Особый интерес представляет рассмотренный Бором [103] случай столь большого периода движения системы, что вычисленное в рамках классической теории среднее время жизни стационарного состояния оказывается не больше этого периода. Применив к такой системе наши основные принципы, мы получили бы квантовое состояние настолько большой ширины, что оно захватило бы несколько уровней, вычисленных с помощью обычных условий состояния. Ясно, что говорить здесь об однозначно определенных дискретных квантовых состояниях не имеет смысла. Однако, как подчеркнул Смекаль [104], это обстоятельство не должно служить причиной для принципиального отказа от применения в данном случае условия частот к отдельным элементарным процессам. При переходе к пределу больших квантовых чисел система рассматриваемого типа, у которой период движения превосходит среднее время жизни стационарных состояний, очевидно, переходит в планковский осциллятор, поскольку согласно формуле (68) среднее время жизни состояния убывает обратно пропорционально квантовому числу n, в то время как частота излучения не зависит от значения n. В частности, антенну в том виде, как она применяется в радиотелеграфии, по Бору, можно рассматривать как осциллятор, у которого в силу приведенной выше причины нельзя указать какие-либо определенные квантовые состояния. Вместе с тем необходимо заметить, что отнюдь не у всех многократно периодических систем среднее время жизни в пределе больших квантовых чисел будет малым по сравнению с периодами движения. В следующем параграфе на примере атомного ядра мы увидим, что при больших квантовых числах возможна и обратная ситуация.

До сих пор мы говорили лишь о естественной ширине спектральной линии, непосредственно связанной с интенсивностью испускаемого атомом излучения. Однако, помимо естественной ширины, существует еще обусловленное тепловым движением атомов доплеровское уширение линии, в отношении которого квантовая теория приводит к тем же результатам, что и классическая, а также уширение линии вследствие давления, обусловленное взаимодействием между атомами (при достаточно сильном разрежении газа оно исчезает). Одной из причин, вызывающих уширение последнего типа, является затухание вследствие столкновений между молекулами газа, которое было впервые вычислено Г. Лоренцем [105] на основе классической теории. Представим себе, что излучающие осцилляторы находятся под действием окружающего их поля излучения и испытывают столкновения с молекулами газа. Часть столкновений приводит к тому, что энергия колебаний осцилляторов переходит в кинетическую энергию молекул газа. Каждый раз после такого столкновения между осцилляторами, потерявшими часть своей энергии, и излучением должно заново устанавливаться равновесие до тех пор, пока не наступит состояние покоя. Как показал Г. Лоренц, этот процесс, если его рассматривать в рамках

[103] *N. Bohr*. G. d. Q., S. 156.
[104] *A. Smekal*. Z. Phys., 1925, **32**, 241; **34**, 81.
[105] *H. A. Lorentz*. Theory of electrons. Leipzig, 1909. (Русск. перев.: *Г. А. Лоренц*. Теория электронов. М.— Л., Гостехиздат, 1934.— *Ред.*).

классической теории, приводит к уширению спектральной линии излучения, испускаемого осцилляторами. При этом спектральное распределение интенсивности в линии по-прежнему определяется формулой (103), но к постоянной затухания $^1/_4\gamma^2$ излучения следует прибавить квадрат величины, обратной среднему промежутку времени между двумя эффективными (т. е. приводящими к передаче энергии) столкновениями осцилляторов с молекулами газа. Поскольку новая постоянная затухания пропорциональна давлению излучающего газа (или газа-примеси), обусловленное только что рассмотренным эффектом уширение спектральной линии также пропорционально давлению. Как уже неоднократно подчеркивалось различными авторами [106], теория затухания, обусловленного столкновениями атомов, по существу без изменений переносится и на случай квантовой теории. Эффективные столкновения возбужденных атомов, если их рассматривать с точки зрения квантовой теории, относятся к числу столкновений второго рода: прежде чем испустить излучение, сталкивающиеся атомы, отдавая энергию, переходят в основное состояние. В § 1 уже говорилось о том, что именно столкновения второго рода служат причиной флуоресцентного свечения. Воспользовавшись соображениями, основанными на принципе соответствия и аналогичными тем, которые применялись в теории естественной ширины спектральной линии, мы с необходимостью придем к заключению, что столкновения второго рода атомов газа обусловливают конечную ширину возбужденных квантовых состояний; последняя в свою очередь приводит к уширению спектральных линий того же типа и такой же величины, как и уширение, предсказываемое теорией Лоренца.

В действительности процессы, приводящие к уширению вследствие давления газа, гораздо сложнее, чем это предполагалось в первоначальном варианте теории Лоренца. В самом деле, согласно классической теории, как заметил Ленц [107], те столкновения осцилляторов с другими атомами, при которых энергия осцилляторов сохраняется, также могли бы влиять (через зависящие от времени силы взаимодействия) на движение осцилляторов и приводить к уширению спектральной линии испускаемого ими излучения. Некоторые экспериментальные данные [108] свидетельствуют также о несимметричном уширении линии, зависящем от природы примеси в газе и не находящем объяснения в рамках существующей теории. Хольтсмарк [109] предпринял попытку рассмотреть уширение спектральной линии, связанное с давлением газа, как эффект Штарка, обусловленный межмолекулярными полями. Результаты Хольтсмарка мало обоснованы, поскольку вводимые им межмолекулярные поля нельзя считать однородными и тем более не зависящими от времени. Особенности затухания при взаимодействии тождественных атомов рассмотрел Мензинг [110].

[106] *O. Stern*, *M. Volmer*. Phys. Z., 1919, **20**, 183; *N. Bohr*, *H. A. Kramers*, *J. C. Slater*. Z. Phys., 1924, 24, 69. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 526.— *Ред*.). *W. Lenz*. Z. Phys., 1924, **25**, 299.
[107] *W. Lenz*. Z. Phys., 1924, **25**, 299.
[108] *C. Füchtbauer*, *G. Joos*. Phys. Z., 1922, **23**, 73.
[109] *P. Holtsmark*. Ann. Phys., 1919, 58, 577.
[110] *L. Mensing*. Z. Phys., 1925, **34**, 681.

§ 14. Квантование излучения в полости по методу собственных колебаний

Представления квантовой теории, из которых мы исходили до сих пор, можно охарактеризовать как дуалистические, поскольку свойства систем в стационарных состояниях, сформулированные в первом постулате, и процессы излучения, о которых говорится во втором постулате, рассматриваются в ней изолированно друг от друга. Однако существует и другой, хотя и менее общий (по крайней мере при современном состоянии теории), подход, который использует аналогию между процессами излучения и взаимодействием двух атомных систем при столкновении. Бор назвал этот подход принципом связи [111]. С точки зрения принципа связи второй основной постулат квантовой теории и условие частот должны быть, по крайней мере в какой-то степени, следствием того обстоятельства, что две системы, перестав взаимодействовать, снова переходят в стационарные состояния, существование которых гарантируется первым постулатом. На рассмотрении принципа соответствия уместно остановиться несколько подробнее, поскольку он позволяет увидеть с новой стороны связь между волновой и квантовой теориями, к обсуждению которых мы еще неоднократно будем возвращаться в последующих параграфах.

Подобно тому как излагавшийся ранее вариант квантовой теории тесно связан с предложенным Эйнштейном выводом закона теплового излучения Планка (см. § 2), новый подход основан на методе Рэлея [112] и Джинса [113], позволяющем теоретически выводить закон теплового излучения из рассмотрения собственных колебаний полости с излучением. Согласно теории Максвелла, электромагнитное поле в пустой полости с идеально отражающими стенками можно, без ограничения общности, представить в виде суммы монохроматических стоячих волн, форма и частота которых зависят лишь от размеров и формы полости, а амплитуды и фазы могут принимать любые значения в зависимости от начальных условий. Эти так называемые собственные колебания образуют бесконечный ряд и в силу трехмерности пространства характеризуются тремя целыми числами. Ситуация выглядит особенно просто, если полость имеет форму куба. В этом случае каждую стоячую волну можно считать образовавшейся в результате отражения одной и той же плоской волны от шести граней куба. Если α_1, α_2, α_3 — направляющие косинусы плоской волны (углы отсчитываются от трех ребер куба, выходящих из какой-либо одной вершины), а λ — ее длина, то должны выполняться условия

$$\alpha_1 l = s_1 \frac{\lambda}{2}, \qquad \alpha_2 l = s_2 \frac{\lambda}{2}, \qquad \alpha_3 l = s_2 \frac{\lambda}{2}, \tag{106}$$

---

[111] *N. Bohr.* G. d. Q., III Kap., § 2. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 482.— *Ред.*). Здесь обсуждаются и другие принципиальные вопросы.

[112] *Lord Rayleigh.* Philos. Mag., 1900, 49, 539.

[113] *J. H. Jeans.* Philos. Mag., 1905, 10, 91.

где s_1, s_2, s_3 — три целых числа, а l — длина ребра куба. Эти условия означают, что между любыми двумя параллельными гранями куба, отражающими исходную плоскую волну, должно укладываться целое число узлов. При этом каждой тройке чисел s_1, s_2, s_3 отвечают два собственных колебания, отличающихся направлением поляризации. Возводя в квадрат каждое из трех соотношений (106) и складывая, для частоты $\nu_{s_1, s_2, s_3} = c/\lambda$ получаем

$$\nu^2_{s_1, s_2, s_3} = \frac{c^2}{4l^2}(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2). \tag{107}$$

Особый интерес представляет случай, когда числа s_1, s_2, s_3 настолько велики, что соответствующая длина волны λ очень мала по сравнению с размерами полости. Как показывают простые геометрические соображения, из соотношения (107) следует, что число собственных колебаний в интервале спектра $(\nu, \nu + d\nu)$, где величина $d\nu$ мала по сравнению с ν, но еще достаточно велика для того, чтобы в ней укладывалось очень большое число собственных колебаний, оказывается равным

$$N(\nu, \nu + d\nu) = V\frac{8\pi\nu^2}{c^2}d\nu, \tag{108}$$

где $V = l^3$ — объем полости [114]. Это асимптотическое выражение для числа собственных колебаний, приходящихся на рассматриваемый интервал спектра, выполняется при $\lambda^3 \ll V$ для полостей любой формы [115]. Если все собственные колебания, принадлежащие данному интервалу спектра, обладают в среднем одинаковой энергией E_ν, то энергия $\rho_\nu d_\nu$ на единицу объема определяется выражением

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2}E_\nu. \tag{109}$$

Используя термодинамические и статистические соображения, можно рассматривать каждое собственное колебание полости как аналог гармонического осциллятора, причем магнитная энергия собственного колебания будет играть роль кинетической, а электрическая — роль потенциальной энергии. Кроме того, согласно классической теории, выполняется общий закон равнораспределения энергии, утверждающий, что на каждую степень свободы системы, находящейся в состоянии теплового равновесия, приходится энергия, равная $^1/_2 kT$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Таким образом, средняя полная энергия линейного осциллятора и, следовательно, средняя энергия E_ν собственного колебания полости с излучением, в силу равенства средних значений кинетической (магнитной) и потенциальной (электрической) энергии, оказываются вдвое бо́льшими:

$$\bar{E}_\nu = kT. \tag{110a}$$

---

[114] Ср., например, *M. Planck*. Theorie der Wärmestrahlung. Abschn. 5. 4 Aufl. Leipzig, 1921.

[115] См. *H. Weyl*. Crelles J., 1912, **141**, 163; *R. Courant*. Math. Z., 1920, **7**, 1.

Подставляя $\bar{E}_\nu$ в выражение для спектральной плотности энергии (109), получаем формулу Рэлея — Джинса

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \tag{111а}$$

к которой приводит классическая теория (см. § 2).

Следует упомянуть, что Эренфест [116] воспользовался методом собственных колебаний для вывода закона смещения Вина, который остается в силе и в квантовой теории. Для этого Эренфест рассмотрел изменение энергии отдельного собственного колебания при адиабатическом сжатии полости. Из вычисленного по классической теории выражения для работы, совершаемой давлением излучения отдельных собственных колебаний, следует, что отношение E_ν/ν при адиабатическом сжатии сохраняется:

$$\frac{E'_{\nu'}}{\nu'} = \frac{E_\nu}{\nu}.$$

Отсюда, привлекая дополнительные термодинамические соображения, нетрудно вывести закон смещения Вина

$$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Предположив, что аналогичные рассуждения без изменения переносятся и на случай квантовой теории, Эренфест сформулировал адиабатический принцип (§ 7) и доказал адиабатическую инвариантность статистических весов (§ 8).

Как показал Дебай [117], закон излучения Планка также можно вывести с помощью метода собственных колебаний. По аналогии с планковским осциллятором Дебай предположил, что энергия каждого собственного колебания с частотой ν может принимать лишь такие значения, которые являются целыми кратными величины $h\nu$, и что различным допустимым значениям энергии отвечает равная априорная вероятность. Для средней энергии $\bar{E}_\nu$ собственного колебания с частотой ν в состоянии теплового равновесия Дебай получил выражение, аналогичное формуле (51):

$$\bar{E}_\nu = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{110б}$$

Подставляя это выражение в соотношение (109), мы приходим к закону излучения Планка [ср. формулу (18)]:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{111б}$$

---

[116] *P. Ehrenfest*. Phys. Z., 1906, **7**, 528; Ann. Phys., 1911, **36**, 91.
[117] *P. Debye*. Ann. Phys., 1910, **33**, 1427.

Как показал Рубинович [118], излучение в пустой полости, ограниченной идеально отражающими стенками, можно рассматривать как квантованную многократно периодическую систему, обладающую определенными стационарными состояниями. Каждое из бесконечно многих собственных колебаний полости служит механической степенью свободы системы и характеризуется квантовым числом n_{s_1, s_2, s_3}. С этой точки зрения процессы испускания и поглощения излучения атомом, внесенным в полость, можно рассматривать как квантовые скачки, обусловленные взаимодействием двух квантованных систем: полости с излучением и атома. Как и при столкновении двух атомов, полная энергия при таких процессах должна сохраняться, а обе системы до каждого скачка и после него должны находиться в стационарных состояниях. Сделав еще одно (правда, несколько необоснованное с принятой точки зрения) допущение о том, что в каждом процессе взаимодействия между атомом и излучением участвует лишь *одно* собственное колебание, лишь *один* квант энергии $h\nu$, мы получим условие частот (I), которое тем самым оказывается аналогичным существованию условий состояния. Рубинович [119] и Бор [120] рассмотрели с точки зрения «принципа связи» вопрос о поляризации испускаемого излучения. И хотя область применимости этого принципа ограничена, ибо при его использовании мы вынуждены, по крайней мере теперь, вводить дополнительные гипотезы и отказываться от рассмотрения свободного распространения излучения в пространстве, все же он имеет принципиальное значение, поскольку позволяет отчетливо выявить тесную связь между двумя основными постулатами квантовой теории.

В уже упоминавшемся выводе закона излучения Планка существенно использовалась волновая теория света, из которой было заимствовано понятие собственных колебаний полости с излучением. Бозе и Эйнштейн [121] предприняли недавно попытку заменить эту часть вывода рассуждениями, основанными на представлении о квантах света. В этой связи мы хотели бы показать в общих чертах, не останавливаясь на подробностях, каким образом, встав на точку зрения квантов света, можно обосновать условия (106), определяющие для кубической полости с идеально отражающими стенками допустимые стационарные значения частот $\nu_{s_1, s_2, s_3} = c/\lambda$ и направляющих косинусов α_1, α_2, α_3. Частоты ν при таком подходе будут входить лишь в выражения для энергии $h\nu$ и импульса $h\nu/c$ кванта света.

Представим себе сначала материальную точку, испытывающую абсолютно упругие отражения от стенок полости (граней куба) и движущуюся совершенно свободно внутри нее. Очевидно, мы имеем дело с периодической

---

[118] *A. Rubinowicz*. Phys. Z., 1917, 18, 96; см. также *W. Wilson*. Philos. Mag., 1915, 29, 795.

[119] *A. Rubinowicz*. Z. Phys., 1921, 4, 343.

[120] *N. Bohr*. Z. Phys., 1921, 6, 1. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 293.— *Ред.*).

[121] *S. N. Bose*. Z. Phys., 1924, 26, 178; *A. Einstein*. Z. Phys., 1924, 26, 181; **27**, 392. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 473, 475, 479.— *Ред.*); *S. N. Bose*. Z. Phys., 1924, **27**, 384.

системой с тремя степенями свободы, и для отыскания ее стационарных состояний можно воспользоваться условиями (II). Если оси координат x, y, z выбраны так, чтобы они были параллельны ребрам куба, выходящим из одной вершины, а $p_x = m\dot{x}$, $p_y = m\dot{y}$, $p_z = m\dot{z}$ — компоненты импульса материальной точки по направлениям этих осей, то условия квантования можно представить в виде:

$$\oint p_x dx = s_1 h, \qquad \oint p_y dy = s_2 h, \qquad \oint p_z dz = s_3 h.$$

Параметры s_1, s_2, s_3 означают три квантовых числа системы. Первый из интегралов берется от $x = 0$ до $x = l$ (следует иметь в виду, что при отражении от стенки компонента импульса p_x изменяет знак) и от $x = l$ до $x = 0$. Аналогично вычисляются и два других интеграла. Поскольку абсолютная величина компонент импульса во время движения сохраняется, справедливы соотношения:

$$| p_x | 2l = s_1 h, \qquad | p_y | 2l = s_2 h, \qquad | p_z | 2l = s_3 h. \tag{112}$$

Подставив в них абсолютные значения направляющих косинусов импульса α_1, α_2, α_3 (последние при отражении материальной точки также изменяют лишь знак) по формулам $| p_x | = mv\alpha_1$, . . ., где v — модуль вектора скорости точки, преобразуем соотношения (112) к виду:

$$\alpha_1 l = s_1 \frac{h}{2mv}, \qquad \alpha_2 l = s_2 \frac{h}{2mv}, \qquad \alpha_3 l = s_3 \frac{h}{2mv}. \tag{113}$$

Возведя каждое из новых соотношений в квадрат и складывая, находим стационарные значения энергии материальной точки

$$E_{s_1,s_2,s_3} = \frac{h^2}{8ml^2}(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2). \tag{114}$$

Рассмотрим теперь вместо материальной точки квант света, движущийся со скоростью света c равномерно и прямолинейно внутри кубической полости с идеально отражающими стенками. В этом случае для определения стационарных состояний мы можем воспользоваться также условиями (112). Однако при этом необходимо иметь в виду, что для кванта света зависимость между импульсом, энергией и скоростью иная, чем для медленно движущейся материальной точки. Подставляя в соотношения (112) равенства

$$p_x = \frac{h\nu}{c}\alpha_1, \qquad p_y = \frac{h\nu}{c}\alpha_2, \qquad p_z = \frac{h\nu}{c}\alpha_3$$

и учитывая, что $\lambda = c/\nu$, получаем:

$$\frac{h}{\lambda} 2l\alpha_1 = s_1 h, \qquad \frac{h}{\lambda} 2l\alpha_2 = s_2 h, \qquad \frac{h}{\lambda} 2l\alpha_3 = s_3 h, \tag{106a}$$

что согласуется с условиями (106) для направляющих косинусов, выведенными с помощью волновой теории. Соотношение

$$E^2_{s_1,s_2,s_3} = (h\nu_{s_1,s_2,s_3})^2 = \frac{h^2c^2}{4l^2}(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2), \tag{107a}$$

получающееся при возведении в квадрат и последующем суммировании всех трех соотношений (106а), также следует рассматривать как аналог выражения (114), определяющего стационарные значения энергии материальной точки, движущейся внутри куба с идеально отражающими гранями. Формула (107а) по существу эквивалентна формуле (107). Одно из возможных обобщений метода собственных колебаний на другие случаи будет рассмотрено в следующем параграфе. Задание стационарных состояний любой невырожденной периодической системы с помощью условий (II) приводит к разбиению фазового пространства на равные по величине ячейки. В рассматриваемом нами случае системы с тремя степенями свободы объем каждой такой ячейки равен h^3. Положение ячейки в пространственной части фазового пространства характеризуется тремя целыми числами s_1, s_2, s_3, объем всей полости равен $V = l^3$. В импульсной части фазового пространства ячейка занимает восемь зеркально-симметричных (т. е. отличающихся лишь знаком импульсных координат) областей

$$s_1 \frac{h}{2l} \leqslant |p_x| \leqslant (s_1 + 1) \frac{h}{2l}, \ldots$$

Следует заметить, что форма ячейки фазового пространства кванта света никак не сказывается на вычислении термодинамических функций (свободной энергии, энтропии) полости с излучением: в окончательный результат входит лишь объем ячейки h^3. Однако если мы хотим, чтобы полученные результаты согласовались с классической теорией, то каждому набору из трех целых чисел s_1, s_2, s_3 необходимо сопоставлять две ячейки фазового пространства в соответствии с двумя направлениями поляризации собственных колебаний. Такое положение неудовлетворительно с точки зрения квантовой теории.

Учитывая это, мы не будем сопоставлять, как прежде, каждому собственному колебанию одно квантовое число, а вместо этого припишем каждому кванту света, находящемуся в полости, три квантовых числа s_1, s_2, s_3. Тогда вычисление термодинамических функций излучения в полости на основе общих принципов статистической теории теплоты можно будет производить так же, как в случае идеального газа, причем роль молекул газа будут играть кванты света. К сожалению, осуществление этой программы наталкивается на свои трудности: из предположения о статистической независимости квантов света, находящихся в полости, следовал бы не закон излучения Планка, а закон излучения Вина

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Для того чтобы намеченный путь все-таки приводил к формуле Планка, необходимо снова вернуться к введенной Боте [122] (и уже обсуждавшейся в § 5) гипотезе кратных квантов. Согласно этой гипотезе в ячейке необходимо различать «простые» («однократные»), «двойные», ..., «n-кратные»

[122] *W. Bothe.* Z. Phys., 1923, 20, 145; 1924, 23, 214.

кванты. В состоянии теплового равновесия число квантов кратности 1 относится к числу квантов кратности 2 и т. д., как

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} : e^{-\frac{2h\nu}{kT}} : \ldots : e^{-\frac{nh\nu}{kT}} : .$$

Вследствие этого в конечную формулу вместо exp $(-h\nu/kT)$ входит, как и должно быть в формуле Планка, выражение

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Принадлежащая Бозе[123] интересная формулировка статистической корреляции между квантами света, которая нашла свое отражение в гипотезе кратных квантов, а также эйнштейновская теория вырождения газа [124], исходящая из гипотезы об аналогичном статистическом поведении молекул, будет подробно рассмотрена в «Handbuch der Physik», Bd. 9.

§ 15. Общие сведения об отношении волновой теории к квантовой. Законы сохранения энергии и импульса в квантовой теории

Глубокое различие между классическим и квантовотеоретическим описанием процессов излучения наиболее отчетливо проявляется в трактовке механизма строго направленного излучения. Это различие, с одной стороны, устанавливают, рассматривая изменение энергии и импульса в элементарных процессах, с другой — объясняют с помощью сферических волн, оказавшихся незаменимым средством описания когерентных свойств излучения, которые обусловливают интерференционные явления. Столь же глубокое различие между классической и квантовой теориями мы наблюдали, например, в § 13 при обсуждении вопроса о теоретической интерпретации естественной ширины линии, а также при описании резонансного излучения атома. Согласно классической теории, все атомы, независимо от деталей устройства атомного механизма, должны были бы испускать излучение, пропорциональное интенсивности падающего излучения. Испускаемые атомом сферические волны, интерферируя с падающими волнами, должны были бы приводить к затуханию падающего излучения. Согласно же квантовой теории (см. § 2), затухание падающего излучения связано с передачей атомам квантов энергии $h\nu$; источниками рассеянного излучения служит небольшое число возбужденных атомов, которое в состоянии равновесия пропорционально интенсивности падающего излучения. Отсюда видно, что даже если отвлечься от представления

---

[123] *S. N. Bose.* Z. Phys., 1924, 26, 178; Z. Phys., 1924, 27, 384.

[124] *A. Einstein.* Berlin. Ber., 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 481, 489, 503.— *Ред.*).

о процессе направленного испускания, то существование стационарных состояний, которое утверждается в первом основном постулате квантовой теории, все же в известной мере будет противоречить классическому (волновому) описанию явлений излучения.

С другой стороны, широкий класс оптических явлений (отражение, дисперсия, интерференция, дифракция), которые привели к созданию волновой теории, еще не нашли естественного места в современной квантовой теории, оперирующей с такими понятиями, как стационарное состояние и процесс перехода. Попытаемся проанализировать возникающие здесь трудности несколько подробнее. Прежде всего необходимо иметь в виду, что, как уже неоднократно подчеркивалось, восприятие излучения и все его физические действия в конечном счете сводятся к установлению вызываемых ими процессов перехода (например, фотоэлектрического эффекта в ионизационной камере или почернение зерен серебра на фотографической пластинке). Таким образом, речь идет об отыскании удобных логических средств, позволяющих просто и наглядно представить себе протекание этих процессов перехода во времени и пространстве. Рассмотрим в качестве примера точечный монохроматический источник света, находящийся на некотором расстоянии от дифракционной решетки (для простоты будем предполагать, что эта решетка обладает бесконечно большой разрешающей способностью). Согласно волновой теории, свет, дифрагирующий на решетке, может достигать лишь совершенно определенных мест экрана, соответствующих разности хода между светом, испускаемым отдельными штрихами решетки, равной целому числу волн. На основании имеющегося опыта можно предположить, что этот результат волновой теории соответствует действительности, причем (и это характерно для рассматриваемого круга явлений) остается в силе и для сколь угодно малой интенсивности падающего излучения, в том числе для излучения, испускаемого одним атомом. Согласно квантовой теории, дифракция света протекает следующим образом: сначала возбужденный атом испускает излучение, затем (после того как свет пройдет расстояние от источника до дифракционной решетки) в некоторой точке решетки происходит процесс рассеяния, сопровождаемый заметной отдачей, и, наконец, поглощение света. То обстоятельство, что свет может достигать лишь вполне определенных (и заранее предсказываемых волновой теорией) точек на экране, расположенном за дифракционной решеткой, с точки зрения квантовой теории объясняется просто существованием других атомов решетки (при этом вовсе не требуется, чтобы на атомах, расположенных в других точках решетки, заранее происходили какие-то процессы рассеяния, поскольку, уменьшая интенсивность света, число квантов, достигающих в единицу времени дифракционной решетки, можно сделать сколь угодно малым). Если бы мы встали на радикальную точку зрения и совсем отказались от введения на промежуточных этапах понятий, соответствующих классическому волновому полю, и считали реальными лишь ту энергию и тот импульс излучения, которые переносятся квантами света, то *поведение квантов света в каждый момент времени определялось*

бы положением вообще всех существующих атомов [125] (если же координаты атомов зависят от времени, то необходимо учитывать запаздывание на время распространения света). В связи с этим следует указать на результаты Дуэйна [126], Комптона [127], Эпштейна и Эренфеста [128], согласно которым указанную зависимость поведения квантов света от положения всех атомов для дифракционной решетки можно учесть так же, как мы находим стационарные состояния многократно периодической системы. Действительно, после умножения на квант действия h уравнения волновой теории, определяющие разность хода, в случае дифракционной решетки по форме совпадают с условиями состояния системы, найденными в предыдущем параграфе при рассмотрении собственных колебаний полости с излучением. Тем не менее указанная возможность представляется нам ограниченной весьма частными случаями, чтобы ей стоило придавать серьезное значение [129]. Более того, из сказанного можно заключить, что крайняя квантовая точка зрения, отвергающая реальность поля излучения, хотя и допустима, но отнюдь не естественна [130].

К этому же выводу приводит рассмотрение предельного перехода от полей, изменяющихся со временем, к статическим полям. Встав на крайнюю квантовую точку зрения, мы столкнемся с непреодолимыми трудностями, в то время как теория Максвелла позволяет рассматривать на основе единых общих принципов (и в этом, как известно, состоит ее существенное достижение) и статические поля, и электромагнитные волны. С указанными трудностями связано и то обстоятельство, что при рассмотрении интерференционных явлений, понимаемых в самом широком смысле (например, при прохождении света через диспергирующую среду), далеко не всегда удается дать удовлетворительное определение траектории частицы, вдоль которой происходит передача энергии и импульса излучения. Действительно, в этих случаях линии тока для вектора Пойнтинга, вдоль которых, согласно классической теории, распространяется энергия излучения, вообще говоря (в особенности на расстояниях от излучающего или рассеивающего центра, малых по сравнению с длиной волны света), будут отличаться от прямых и в силу сохранения импульса не могут считаться траекториями кванта света. По-видимому, классическая кинематика (и тем более основное понятие классической динамики — понятие силы) неприменима к движению квантов света: аналогичное утверждение

---

[125] Эта идея была впервые четко сформулирована А. Смекалем (*A. Smekal*. Wiener Anz., 1922, N 10, S. 79). Квантовые теории оптических явлений, противоречащие независимости последних от интенсивности света, нами рассматриваться не будут.

[126] *W. Duane*. Proc. Nat. Acad. America, 1923, 9, 159.

[127] *A. H. Compton*. Proc. Nat. Acad. America, 1923, 9, 359.

[128] *P. S. Epstein*, *P. Ehrenfest*. Proc. Nat. Acad. America, 1924, **10**, 133.

[129] Л. де Бройль (*L. de Brogle*. Ann. Phys., 1925, **3**, 22) пытался идти обратным путем. Каждой материальной точке де Бройль поставил в соответствие некое волновое поле, отличное от электромагнитного излучения. Это позволило ему рассматривать условия состояния для периодической системы как соотношения, определяющие число волн нового поля, испускаемых частицей системы за один период.

[130] По этому поводу см. также *H. A. Lorentz*. Phys. Z., 1910, **11**, 349.

неоднократно подчеркивалось при рассмотрении движения электронов в атоме. Мы даже уверены, что в этом проявляется тесная связь проблемы излучения с проблемой создания общей «квантовой механики», пригодной и для описания сложных атомов.

Имея в виду эти принципиальные трудности, Бор, Крамерс и Слетер [131] попытались полностью описать все детали излучения с помощью классического понятия волновой теории — понятия поля — и без использования квантовых представлений. Отклонения от классической теории заключались лишь в характере действия этого «виртуального» (отличного от классического) поля в местах расположения атомов. Объединить полевое описание излучения с основными постулатами квантовой теории авторы смогли, приписав законам сохранения энергии и импульса статистический характер, т. е. предположив, что они (за исключением частных случаев, например эксперимента Франка — Герца) неприменимы к отдельным элементарным процессам. Отсюда следовало, что процессы перехода, связанные со скачкообразным изменением свойств атома, являются не более чем побочным явлением, сопровождающим непрерывное испускание или рассеяние атомом сферических волн. Слетер [132] предложил считать, что вслед за возбуждением атома тотчас же происходит испускание сферических волн всех тех частот, которые в силу условия частот отвечают всем допустимым процессам спонтанного перехода, начинающегося из достигнутого возбужденного состояния. В первоначальном варианте теории Бора, Крамерса и Слетера испускание соответствующих частот должно прекращаться в тот момент, когда атом переходит в другое возбужденное состояние. Чтобы объяснить эффект Комптона, авторам пришлось принять дополнительное предположение о том, что скорость (а следовательно, и положение) центра испущенной сферической волны в общем случае может отличаться от скорости (и положения) испустившего ее атома, в силу чего направление распространения сферической волны изменяется дискретным образом всякий раз, когда атом или электрон испытывают отдачу при рассеянии излучения (см. § 4).

Уже одно предположение о том, что в поле излучения, в остальном ничем не отличающемся от классического, моменты времени, в которые происходят процессы перехода, должны быть заметны по резкому (дискретному) изменению цуга волн, приводит к огромным трудностям при любой попытке развить идеи Бора, Крамерса и Слетера более подробно, ибо такие дискретные изменения чужды классическим представлениям о поле. Говоря о трудностях, мы имеем в виду, во-первых, описание излучения в случае эффекта Комптона (об этом уже говорилось в § 4) и, во-вторых, описание явлений, связанных с резонансным излучением, в особенности связь между рассеянием излучения и резонансом в том случае, когда частота падающего излучения постепенно приближается к частоте

---

131 *N. Bohr, H. A. Kramers, J. C. Slater.* Z. Phys., 1924, **24**, 69. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 526.— *Ред.*).
132 *J. C. Slater.* Nature, 1924, **113**, 307.

линии поглощения. Эти вопросы мы подробно обсудим в § 17. Там же будут приведены аргументы, подтверждающие, что одни лишь представления классической теории не позволяют дать описание излучения, испускаемого отдельным атомом, которое было бы пригодно для любого момента времени.

Одно из следствий теории Бора, Крамерса и Слетера, которое в последнее время подвергалось непосредственной экспериментальной проверке и послужило стимулом для глубокого теоретического анализа, относится к протеканию в пространстве и времени процессов перехода, обусловленных излучением, в различных атомах. Утверждение, которое мы имеем в виду, вытекает из самого существа точки зрения, разделяемой Бором, Крамерсом и Слетером, и является прямым следствием предположения о том, что закон сохранения энергии носит лишь статистический характер. Представим себе сначала некоторое число одинаковых атомов, находящихся в одном и том же возбужденном состоянии (такое состояние возникает, например, в результате их столкновения с электронами) и испускающих сферические волны, которые способны полностью поглощаться в окружающей среде. Моменты времени, в которые происходят процессы излучения, связанные с испусканием атомами волн в окружающую их поглощающую среду (например, фотоэлектрический эффект), должны быть статистически независимыми от моментов времени, в которые происходит испускание излучения, сопровождающего спонтанные квантовые скачки. Таким образом, согласно представлениям, положенным в основу теории Бора, Крамерса и Слетера, квантовые скачки, сопровождающие испускание и поглощение излучения, нельзя поставить во взаимно-однозначное соответствие так, чтобы каждому скачку первого рода (возбуждение электронным ударом) отвечал бы вполне определенный скачок второго рода (фотоэффект), и наоборот. Может вполне случиться и так, что после одного столкновения, переводящего атом в возбужденное состояние, будет испущено несколько фотоэлектронов или, несмотря на полное поглощение испущенных волн, вследствие их интерференции со вторичными волнами, испускаемыми атомами среды, фотоэффект не произойдет. Соответствие между столкновением, переводящим атом в возбужденное состояние, и фотоэффектом, сопровождающим поглощение излучения, должно соблюдаться лишь в среднем. Поэтому энергия атомов или электронов под действием излучения испытывает флуктуации; а так как моменты времени, в которые происходят квантовые переходы, вызванные облучением, статистически независимы, то средний квадрат флуктуации энергии атомов среды линейно возрастает со временем. Аналогичное утверждение справедливо и для энергии поступательного движения, передаваемого атомом при отдаче, сопровождающей рассеяние излучения. Линейное возрастание флуктуаций энергии со временем происходило бы и при столкновениях атомов, если бы закон сохранения энергии не выполнялся для каждого столкновения в отдельности. Однако это противоречило бы общим принципам статистической теории теплоты, поскольку определенная обычным образом температура системы также должна была

бы претерпевать флуктуации, возрастающие со временем. Единственным стационарным статистическим распределением в ансамбле одинаковых систем в этом случае было бы такое, при котором число систем, находящихся в некотором элементе объема фазового пространства (соответственно в каком-то стационарном состоянии), пропорционально объему этого элемента (соответственно статистическому весу состояния); при этом исключено появление еще одного множителя в экспонентах, содержащего энергию и температуру и соответствующего распределению Максвелла — Больцмана (6). Мы не можем утверждать, что подобный результат находится в прямом противоречии с экспериментальными данными, поскольку промежутки времени, в течение которых становятся заметными соответствующие флуктуации энергии и температуры, чрезвычайно велики [133]. В то же время нам не хотелось бы отказываться от столь общих теоретических принципов, как принципы, положенные в основу статистической теории теплоты, прежде чем нас вынудят к этому достаточно убедительные экспериментальные факты. К тому же во всех доступных непосредственной экспериментальной проверке случаях, например при столкновениях, баланс энергии и импульса в отдельном элементарном процессе неизменно оказывался выполненным.

Независимо от только что изложенных теоретических возражений против гипотезы Бора, Крамерса и Слетера о чисто статистическом характере выполнения законов сохранения Гейгеру и Боте [134] удалось найти экспериментальное решение вопроса о том, являются ли моменты времени, в которые происходят связанные с излучением процессы перехода, статистически независимыми или же между ними существует корреляция. Свой результат Гейгер и Боте получили для случая эффекта Комптона, систематически регистрируя с помощью высокочувствительных счетчиков совпадения во времени моментов появления электронов отдачи и вторичных электронов. О появлении первых, вызванном действием первичного рентгеновского излучения, экспериментаторы судили по показаниям «e-счетчика», о появлении вторичных электронов, обусловленном действием рассеянного излучения,— по показаниям «$h\nu$-счетчика». Совпадение двух событий во времени, очевидно, означает, что причиной появления и электронов отдачи, и вторичных электронов является один и тот же квант света с энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/c$; в теории Бора, Крамерса и Слетера такое совпадение невозможно. С аналогичной целью поставили недавно эксперименты Комптон и Саймон [135]. Их результаты также подтверждают существование статистической корреляции. В этих экспериментах Комптона в камере Вильсона производилась стереоскопическая съемка начальных точек и направлений траекторий электронов отдачи и вторичных электронов, испускаемых одновременно под действием рас-

[133] По этому поводу см.: *E. Schrödinger*. Naturwissenschaften, 1924, 12, 720.
[134] *H. Geiger*, *W. Bothe*. Z. Phys., 1925, 32, 639. Схема эксперимента приведена в Z. Phys., 1924, 26, 44.
[135] *A. H. Compton*. Proc. Nat. Acad. America, 1925, 11, 303; *A. H. Compton*, *A. W. Simon*. Phys. Rev., 1925, 26, 289.

сеянного излучения. Последующие измерения показали, что углу ϑ_e между направлением траектории электрона отдачи и направлением первичного излучения соответствует вполне определенный угол ϑ между линией, соединяющей начальные точки траекторий первичного и вторичного электронов, и направлением первичного излучения. Ясно, что эта соединяющая линия указывает направление движения того кванта света, который вызвал появление электрона отдачи и вторичного электрона. Найденная из эксперимента зависимость между углами ϑ и ϑ оказывается такой же, какая получается в результате применения законов сохранения [соотношения (24а) — (24в)] к отдельному процессу рассеяния.

Эти результаты отчетливо показывают, что представления о квантах света имеют физический смысл и что кванты света мы можем считать не менее реальными, чем электроны. Кроме того, из них следует, что применение к отдельным квантовым элементарным процессам законов сохранения энергии и импульса физически глубоко обосновано. Таким образом, попытку полностью сохранить при описании излучения классическое понятие поля можно считать вполне разумной. В существенной модификации нуждаются, по-видимому, не столько понятия энергии и импульса, сколько классические понятия силы и траектории, а также понятие электромагнитного поля. Аналогичного мнения придерживается в настоящее время Бор [136], особо подчеркивающий необходимость отказа от классических пространственно-временных представлений при описании атомных процессов. Тем значительнее трудности, стоящие на пути создания удовлетворительной теории излучения, которая должна учитывать все стороны наблюдаемых явлений. В любом случае, чтобы мы могли наглядно представить протекание во времени и пространстве процессов перехода, к которым в конечном счете сводятся все наши восприятия излучения, необходимо найти новое, обобщенное понятие электромагнитного поля, далеко выходящее за рамки представлений о квантах света. Такое понятие не может быть тождественным классическому понятию поля, но должно приводить к согласию с классической теорией в предельном случае статического поля. В то же время оно должно быть естественно связано с дискретными процессами перехода, подчиняющимися условию частот.

§ 16. Квантовая теория и дисперсионные явления

Как известно, дисперсионные явления являются той областью, в которой предсказания классической теории получили особенно хорошее подтверждение. Согласно этой теории, изменение скорости распространения света в материальной среде связано с тем, что атомы среды испускают вследствие вынужденных колебаний электронов в этих атомах под

---

[136] *N. Bohr.* Z. Phys., 1925, 34, 142. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 549.— *Ред.*); см. особенно послесловие к статье, где автор обсуждает среди прочего различные процессы столкновения в предположении, что законы сохранения выполняются в каждом отдельном процессе.

действием внешнего излучения сферические волны, когерентные с внешним излучением и интерферирующие с ним. Классический механизм возникновения дисперсии приводит к определенной зависимости между поляризацией атома

$$\mathfrak{p} = \alpha \mathfrak{E}, \tag{115}$$

возникающей при заданном значении эффективной напряженности электрического поля $\mathfrak{E}$ (отличающейся в плотных средах от средней напряженности), и показателем преломления n. Эта зависимость имеет вид

$$\frac{1}{N}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\,\alpha, \tag{116}$$

Величина, выраженная левой частью равенства, где N — число молекул среды в единице объема, называется рефракцией (ее нередко относят не к одной молекуле, а к грамм-молю). Величина α, входящая в правую часть и определяемая соотношением (115), называется поляризуемостью. Она характеризует подвижность электронов в атоме. (Для простоты будем сначала предполагать, что векторы $\mathfrak{p}$ и $\mathfrak{E}$ параллельны.) Зависимость величины α от частоты ν падающей волны в большинстве случаев можно учесть, предположив, что в атоме находится определенное число классических осцилляторов, частоты которых ν_i совпадают с частотами, отвечающими линиям поглощения того же атома; как показывают многочисленные эксперименты, спектральная область аномальной дисперсии совпадает с областью поглощения.

Если такой квазиупругий осциллятор состоит из частицы с зарядом e и массой m, то его электрический момент $\mathfrak{p}$ удовлетворяет уравнению:

$$\ddot{\mathfrak{p}} + (2\pi\nu_0)^2\,\mathfrak{p} + \gamma\dot{\mathfrak{p}} = \frac{e^2}{m}\,\mathfrak{E}, \tag{117}$$

где ν_0 — собственная частота, а γ — постоянная затухания. Отсюда следует, что при $\mathfrak{E} = Ee^{\pi i\nu t}$ величина электрического момента $\mathfrak{p}$ совпадает с вещественной частью выражения $\alpha\mathfrak{E}$, если α положить равной комплексной величине:

$$\alpha = \frac{e^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)+i2\pi\nu\gamma}\,. \tag{118}$$

К величине и физическому смыслу постоянной затухания γ мы еще вернемся. Однако уже здесь следует отметить, что мнимая часть знаменателя в формуле (118) содержит сдвиг фаз между электрическим моментом осциллятора и падающей волной и что в общем случае, когда частота ν не слишком близка к частоте ν_0 линии поглощения, этим членом, связанным с затуханием, можно пренебречь, поскольку постоянная γ мала по сравнению с ν и ν_0.

Если исключить этот случай совпадения частот ν и ν_0, то поляризуемость α, вычисленную с помощью формулы (116) по экспериментально найденным значениям показателя преломления, можно представить

в виде

$$\alpha = \sum_i \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \tag{119}$$

где суммирование производится по частотам ν_i, отвечающим различным линиям поглощения. Как показал Друде, формула (119) позволяет получать величины нужного порядка, если в случае инфракрасных собственных колебаний молекул и твердых тел вместо e и m подставлять заряд и массу ионов соответствующих атомов, а в случае собственных колебаний, лежащих в оптической области (далее будем рассматривать лишь этот случай),— заряд и массу электрона. Однако если мы хотим, чтобы вычисленные значения α оставались в согласии с наблюдениями, то в числитель каждого члена в правой части формулы (119) необходимо ввести множитель f_i. В классической теории его интерпретировали как число смещенных электронов, приходящихся на один атом. Мы же, отказавшись от простых модельных представлений классической теории, будем называть его «силой» соответствующего осциллятора.

Что касается области применимости формулы (119), то она, в особенности для газов, охватывает весьма большой участок спектра. Однако необходимо иметь в виду, что при выводе формулы (119) не принималось во внимание существование вблизи границы серии сплошной области поглощения, наблюдаемой у одноатомных газов и сопровождаемой ионизацией соответствующего атома (см. § 1). На необходимость учета этой области в видимой части спектра при построении теории дисперсионных явлений в одноатомных газах указали недавно Герцфельд и Вольф [137]. Они выяснили, что в формулу (119) должны входить такие частоты ν_i, которые превосходят границу обычной серии линий поглощения. Однако следует заметить, что в формулу (119) могут входить и частоты, принадлежащие линиям поглощения, расположенным в ультрафиолетовой области, и отвечающие одновременному переходу в возбужденное состояние двух электронов атома. Вопрос о том, можно ли в области непрерывного спектра поглощения описывать дисперсию с помощью формулы типа (119) с непрерывно распределенными величинами f_i и ν_i, остается все еще открытым и требует специальной экспериментальной проверки.

В настоящее время в силу ряда причин квантовая теория не может дать интерпретацию дисперсионных явлений, сравнимую хотя бы с также далеко не исчерпывающей интерпретацией в рамках классической теории. Во-первых, вывод соотношения (116) между показателем преломления n и поляризуемостью α при классическом описании существенно использует предположение о когерентности сферических волн, испускаемых атомами, и падающего излучения. При любой попытке квантовотеоретического объяснения этих явлений мы сразу же сталкиваемся со всеми трудностями, упоминавшимися в предыдущем параграфе в связи с проблемой построения квантовой теории интерференционных явлений. Проблема же

[137] *K. F. Herzfeld, K. L. Wolf.* Ann. Phys., 1925, 76, 71, 567.

эта в конечном счете сводится к учету экспериментальных данных, относящихся к обмену энергией и импульсом в элементарных процессах [138]. Во-вторых, объяснение характера зависимости поляризуемости α от частоты падающего излучения и, в частности, резкого возрастания значений α и изменения их знака (аномальная дисперсия) в окрестности частот ν_i, отвечающих линиям поглощения, с точки зрения атомной модели также сопряжено с известными трудностями. Действительно, применив к этой модели классическую механику, мы заключили бы, что резонанс вынужденных колебаний электронов в атоме происходит в тех случаях, когда частота падающей волны совпадает с частотой обращения частицы в одном из стационарных состояний системы. Эти частоты, как правило, не совпадают с частотами ν_i, отвечающими линиям поглощения и определяемыми с помощью условия (I) по разности энергий между рассматриваемым стационарным состоянием и состоянием, лежащим выше него. Экспериментальные же данные не оставляют никаких сомнений в том, что именно частоты ν_i определяют те места в спектре, где происходит аномальная дисперсия. Отсюда Бор [139] и Эпштейн [140] сделали вывод, что классическая механика не позволяет даже приближенно учесть действие на атомную систему переменного по времени внешнего поля. Однако недавно Крамерсу [141], а также Крамерсу и Гейзенбергу [142], анализировавшим экспериментальные данные, удалось установить, какие изменения необходимо внести в классическую механику для частного случая — описания явлений дисперсии. И хотя вопрос относительно обобщения результатов этих авторов на другие случаи, в частности на случай взаимодействия электронов в атоме (в решение последней проблемы важный вклад внес М. Борн [143]), еще далек от своего окончательного решения, все же можно с уверенностью сказать, что мы стоим на пороге весьма важных событий в развитии атомной физики. Авторы новых теорий стремятся к тому, чтобы показать, что частоты обращения частицы в различных стационарных состояниях атома, вычисляемые на основе существовавших до сих пор представлений о его строении, и, следовательно, в известной мере представления о вполне определенных траекториях частицы в стационарных состояниях лишены физического смысла. Физическую реальность следует приписывать лишь частотам испускаемого и поглощаемого излучения, сопровождающего процессы

---

[138] Предпринятую Вентцелем (*G. Wentzel.* Z. Phys., 1924, 22, 193), Герцфельдом (*K. Herzfeld.* Z. Phys., 1924, 23, 341), а также Орнштейном и Бургером (*L. S. Ornstein*, *H. C. Burger*. Z. Phys., 1924, 30, 253; 1925, 32, 678) попытку рассматривать распространение света в диспергирующей среде с точки зрения чисто квантовых представлений о природе света в настоящее время вряд ли можно считать удовлетворительной.

[139] *N. Bohr.* Abhandlungen über Atombau, Abh. X, S. 139; см. также G. d. Q., Teil III, Kap. I, § 3. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 521.— *Ред.*).

[140] *P. S. Epstein.* Z. Phys., 1922, 9, 92.

[141] *H. A. Kramers.* Nature, 1924, **113**, 673; **114**, 310.

[142] *H. A. Kramers*, *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1925, **31**, 681.

[143] *M. Born.* Z. Phys., 1924, 26, 379.

перехода, которые определяются условием частот по разности энергий между стационарными состояниями.

Чтобы изложить важнейшие результаты этих теорий, относящиеся к дисперсионным явлениям, рассмотрим, как вычисляется с помощью классической механики действие переменного во времени поля с частотой ν на периодическую систему (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5). Предположим сначала, что наша система невырождена. Усложнения, к которым приводит произвольная пространственная ориентация атома в пространстве, мы обсудим в § 18. В отсутствие внешнего излучения электрический момент атома с использованием введенной в § 9 комплексной формы представления векторов можно представить в виде

$$\mathfrak{P}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1,\ldots,\tau_s=-\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s} \exp[2\pi i(\tau_1 w_1 + \cdots + \tau_s w_s)],$$

где

$$w_r = \omega_r t + \delta_r, \qquad \mathfrak{C}_{-\tau} = \overline{\mathfrak{C}}_\tau$$

(черта сверху означает комплексно-сопряженную величину). Тогда часть электрического момента, пропорциональную интенсивности $\mathfrak{E}(t) = \mathrm{Re}\,\mathfrak{E}e^{2\pi i\nu}$ (Re — вещественная часть) падающего монохроматического излучения, можно записать в форме

$$\mathfrak{M}(t) = \mathrm{Re} \sum_{\tau_1^0,\ldots,\tau_s^0} \sum_{\tau_1,\ldots,\tau_s} \frac{1}{4}\Big[\tau'\frac{\partial}{\partial J}\mathfrak{C}_\tau \frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega'+\nu} - \mathfrak{C}_\tau\tau\frac{\partial}{\partial J}\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{C}')}{\omega'+\nu}\Big]\exp\{2\pi i[(\omega_0+\nu)t+\delta]\}. \quad (120)$$

Суммирование производится по всем положительным и отрицательным значениям τ. Кроме того,

$$\omega = \tau_1\omega_1 + \ldots + \tau_s\omega_s, \qquad \omega' = \tau_1'\omega_1 + \ldots + \tau_s'\omega_s,$$

$$\tau_r^0 = \tau_r + \tau_r', \qquad \omega_0 = \omega + \omega',$$

$$\left(\tau\frac{\partial}{\partial J}\right) = \tau_1\frac{\partial}{\partial J_1} + \ldots + \tau_s\frac{\partial}{\partial J_s}, \qquad \left(\tau'\frac{\partial}{\partial J}\right) = \tau_1'\frac{\partial}{\partial J_1} + \ldots + \tau_s'\frac{\partial}{\partial J_s}.$$

Предполагается, что частота ν падающего излучения не совпадает ни с одной из частот невозмущенного движения. Фазовый множитель $e^{2\pi i\delta_0}$ является общим для всех членов суммы, которые не содержат других фазовых констант. Таким образом, при $\tau_1^0 = \ldots = \tau_s^0 = 0$ выполняется равенство $\omega_0 = 0$ и, кроме того, $\delta_0 = 0$.

Возмущенный электрический момент содержит частично-комбинационные гармоники с частотами, отличными от частоты ν падающего излучения. Частоты же возмущенного движения, совпадающие с ν, мы выделим особо. При $\omega_0 = 0$, т. е. при $\tau_r^0 = 0$, $\tau_r = -\tau_r'$, соответству-

ющую часть электрического момента можно представить в виде

$$\mathfrak{M}_\nu(t) = \mathrm{Re}\sum_{\tau_r=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{4}\tau\frac{\partial}{\partial J}\left[\frac{\mathfrak{C}_\tau(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{C}}_\tau)}{\omega-\nu}\right]e^{2\pi i\nu t},$$

или, если объединить члены, отличающиеся лишь знаком τ,

$$\mathfrak{M}_\nu(t) = \mathrm{Re}\sum_{\tau}\frac{1}{4}\tau\frac{\partial}{\partial J}\left[\frac{\overline{\mathfrak{C}}_\tau(\mathfrak{E}\mathfrak{C}_\tau)}{\omega-\nu}+\frac{\mathfrak{C}_\tau(\mathfrak{E}\overline{\mathfrak{C}}_\tau)}{\omega+\nu}\right]e^{2\pi i\nu t}. \qquad (121)$$

Суммирование проводится по всем наборам $\tau_1, \ldots, \tau_s$, содержащим по крайней мере одно положительное значение τ_r [144].

Чтобы получить аналогичные квантовотеоретические выражения, мы, следуя Крамерсу и Гейзенбергу, сопоставим каждому спонтанному переходу из состояния P в состояние Q вектор с комплексной амплитудой $\mathfrak{a}_{PQ}$, характеризующей интенсивность и поляризацию излучения, испускаемого при этом переходе. Смысл величины $\mathfrak{a}_{PQ}$ состоит в том, что спонтанное излучение с частотой ν_{PQ}, испускаемое в единицу времени большим числом атомов, находящихся в состоянии P, совпадает с излучением, которое было бы испущено в том случае, если бы каждый атом обладал электрическим моментом

$$\mathfrak{p}(t) = \mathfrak{a}_{PQ}e^{2\pi i\nu_{PQ}}.$$

Таким образом, вероятность перехода A_{PQ} [см. формулу (58)] связана с комплексной амплитудой $\mathfrak{a}_{PQ}$ соотношением

$$A_{PQ}h\nu_{PQ} = \frac{(2\pi\nu_{PQ})^4}{3c^3}|\mathfrak{a}_{PQ}|^2, \qquad (122)$$

а в пределе очень больших квантовых чисел амплитуда $\mathfrak{a}_{PQ}$ совпадает с соответствующей классической амплитудой $\mathfrak{C}_{\tau_1\ldots\tau_s}$ Для определения частот служит здесь условие частот $h\nu = E_P - E_Q$. Поэтому целесообразно формально положить $\nu_{PQ} = -\nu_{QP}$ и $h\nu_{PQ} = E_P - E_Q$. Аналогично следует понимать все эти величины и в том случае, когда мы, с точки зрения квантовой теории, характеризуем рассеянное на атомах излучение электрическим моментом $\mathfrak{M}$; при этом не делается никаких утверждений о возможности волнового описания процессов, происходящих с отдельным атомом, а дается лишь формальное наглядное описание поведения в среднем большого числа атомов. Вероятность элементарных процессов рассеяния связана с электрическим моментом $\mathfrak{M}$ так же, как вероятность спонтанных процессов испускания и поглощения с $\mathfrak{a}_{PQ}$.

---

[114] Формула (121) для когерентной части классического рассеянного излучения условно периодической системы по существу была выведена еще Эпштейном (*P. S. Epstein*. Z. Phys., 1922, **9**, 92). Обозначения заимствованы нами из работы Крамерса и Гейзенберга (*H. A. Kramers*, *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1925, **31**, 621).

Рассмотрим теперь ту часть рассеянного излучения, которая обладает частотой ν, совпадающей с частотой падающего излучения, определяется, согласно классической теории, формулой (121) и когерентна падающему излучению. Чтобы получить квантовотеоретическое выражение для этой части рассеянного излучения, Крамерс и Гейзенберг предложили следующий метод. Прежде всего они заменили все классические частоты ω квантовотеоретическими частотами ν_{PQ}, определяемыми по разности энергий стационарными состояниями. Такая замена, как уже говорилось в начале этого параграфа, необходима для того, чтобы достичь согласия с экспериментом. Однако согласно формуле (44′) квантовотеоретическая частота ν_{PQ} получается из классической частоты

$$\omega = \sum_r \tau_r \omega_r = \left(\tau \frac{\partial}{\partial J}\right) E$$

путем перехода от производных к конечным разностям, поскольку

$$\Delta J_{rP} = J_{rP} - J_{rQ} = (n_{rP} - n_{rQ}) h = \tau_r h,$$

$$\nu_{PQ} = \frac{1}{h}(E_P - E_Q).$$

Это наводит на мысль о замене всех производных $\left(\tau \frac{\partial}{\partial J}\right)$, входящих в классическое выражение какой-либо физической величины, соответствующими конечными разностями. Затем Крамерс и Гейзенберг заменили классические амплитуды $\mathfrak{C}_{\tau_1 \ldots \tau_s}$ их квантовотеоретическими аналогами $\mathfrak{a}_{PQ}$. Поскольку эти величины связаны с процессами перехода, операция $\tau \frac{\partial}{\partial J}$ в этом случае заменяется разностью величин, относящихся к процессам перехода как QP, так и PR, где P — рассматриваемое состояние, Q — состояние с большей энергией ($E_Q > E_P$), а R — состояние с меньшей энергией ($E_R < E_P$). Таким образом, на первом месте в конечных разностях будут стоять величины, относящиеся к переходам PQ с поглощением, возможным из данного состояния P, а на втором — величины, относящиеся к переходам PR с испусканием из того же состояния P. Следовательно, окончательное квантовотеоретическое выражение для вектора $\mathfrak{M}_P(\nu)$, описывающего ту часть рассеянного излучения, частота которой совпадает с частотой падающего излучения, в состоянии P имеет вид

$$\mathfrak{M}_P(\nu) = \mathrm{Re} \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{4h}\left[\frac{\mathfrak{a}_{QP}(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{a}}_{QP})}{\nu_{QP} - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{a}}_{QP}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{QP})}{\nu_{QP} + \nu}\right] - \\ - \mathrm{Re} \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{4h}\left[\frac{\mathfrak{a}_{PR}(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{a}}_{PR})}{\nu_{PR} - \nu} + \frac{\bar{\mathfrak{a}}_{PR}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{PR})}{\nu_{PR} + \nu}\right] e^{2\pi i \nu t}. \quad (123)$$

Смысл полученного результата станет ясен, если рассмотреть частный случай, реализующийся в аксиально-симметричном внешнем поле: излу-

чение с линейной или круговой поляризацией, испущенное в результате спонтанных процессов перехода. Случай аксиально-симметричного поля так же, как и получающийся из него с помощью предельного перехода случай (более подробно рассмотренный в § 18), когда внешнее поле отсутствует, чрезвычайно важен для сравнения с экспериментом. Падающую волну, характеризуемую амплитудой $\mathfrak{E}$, можно представлять себе разложенной на колебание с линейной поляризацией в направлении, параллельном оси поля, и колебание с круговой (правой или соответственно левой) поляризацией в плоскости, ортогональной этому направлению. Согласно формуле (123) отличный от нуля вклад в рассеянное излучение, обусловленный каждой из названных поляризованных компонент падающего излучения, дают лишь процессы перехода, приводящие к излучению с одинаковой поляризацией, в остальных случаях $(\mathfrak{E}\mathfrak{a}) = 0$. Рассмотрим сначала линейно-поляризованную часть излучения. В этом случае можно считать, что амплитуды $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{a}_{PQ}$, и $\mathfrak{a}_{QP}$ вещественны и параллельны друг другу, а также оси поля (π-компоненты). Объединяя члены, входящие в отдельные слагаемые формулы (123), преобразуем последнюю к виду

$$\mathfrak{M}_P(\nu) = \alpha_P \mathfrak{E},$$

где

$$\alpha_P = \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{2h} \frac{|\mathfrak{a}_{PQ}|^2 \nu_{PQ}}{\nu_{QP}^2 - \nu^2} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{2h} \frac{|\mathfrak{a}_{PR}|^2 \nu_{PR}}{\nu_{PR}^2 - \nu^2}. \tag{124}$$

Аналогичное выражение мы получим, предположив, что падающее излучение обладает правой или левой круговой поляризацией в плоскости, ортогональной направлению поля. Необходимо лишь условиться о том, чтобы во внимание принимались лишь те состояния Q и R, для которых излучение, испускаемое при переходах QP и PR, обладает поляризацией, совпадающей с поляризацией падающей волны. [Тогда $\mathfrak{E}_x = i\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{a}_x = i\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{M}_x = i\mathfrak{M}_y$ или соответственно $\mathfrak{E}_x = -i\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{a}_x = -i\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{M}_x = -i\mathfrak{M}_y$ и $|\mathfrak{a}|^2 = 2|\mathfrak{a}_x|^2 = 2|\mathfrak{a}_y|^2$, $(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{a}}) = \mathfrak{E}_x\mathfrak{a}_x - \mathfrak{E}_y\mathfrak{a}_y = 2\mathfrak{E}_x\mathfrak{a}_x = -2\mathfrak{E}_y\mathfrak{a}_y$]. По аналогии с формулой (119) запишем соотношение (124) в виде

$$\alpha_P = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left[\sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{f_{QP}}{\nu_{QP}^2 - \nu^2} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{f_{PR}}{\nu_{PR}^2 - \nu^2}\right] \tag{125}$$

и введем постоянную затухания

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m}$$

классического осциллятора с частотой ν, определенную выражением (66). Сравнивая правые части формул (125) и (124), получаем с учетом равенства (122) следующее простое соотношение между константой f, входящей в формулу для поляризуемости α и выражающей «силу» отдельного осциллятора, и значением A вероятности спонтанного перехода PQ:

$$A_{PQ} = \gamma_0 f_{PQ}. \tag{126}$$

Это важное соотношение было впервые открыто Ладенбургом [145], изучавшим связь между дисперсией и поглощением, к обсуждению которой мы еще вернемся. Если стационарное состояние P совпадает с основным или с метастабильным состоянием, из которого невозможны квантовые скачки в состояния с меньшей энергией, сопровождающиеся испусканием излучения [в силу чего в формуле (125) выпадают собранные во второй сумме отрицательные члены], то найденная Ладенбургом дисперсионная формула полностью совпадает с формулой (125). Именно этот случай и был до сих пор единственным доступным экспериментальной проверке Однако отрицательные члены, впервые включенные в формулу (125) Крамерсом, тесно связаны с отрицательным поглощением (индуцированными процессами испускания) Эйнштейна и, кроме того, необходимы для согласия с классической теорией в пределе больших квантовых чисел. Особенно наглядно это проявляется в случае планковского осциллятора, у которого из каждого состояния с квантовым числом n возможен переход с испусканием в состояние $n - 1$ и переход с поглощением в состояние $n + 1$, причем частота излучения в том и другом случае одинакова и совпадает с собственной частотой осциллятора: $\nu_{PQ} = \nu_{QP} = \nu_0$. Формула (125) переходит при этом просто в

$$\alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{f_n^{n+1} - f_{n-1}^n}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Но так как согласно формуле (68) $f_{n-1}^n = n$, $f_n^{n+1} = n + 1$, то α_n во всех стационарных состояниях планковского осциллятора, как и в случае классического осциллятора, имеет одно и то же значение:

$$\alpha_n = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

Если бы мы учитывали только положительные члены f_n^{n+1}, то получить правильное значение множителя $n + 1$, по крайней мере в пределе при больших квантовых числах, было бы невозможно.

Томас [146] и Кун [147] недавно обратили внимание на то, что в пределе очень коротких волн, когда все собственные частоты ν_i системы малы по сравнению с частотой ν падающего излучения, снова должна быть справедлива классическая механика, которая в случае атома с ядром приводит к формуле Томсона для излучения свободных электронов. Однако ввиду уже упоминавшейся неопределенности в зависимости α от ν на участке непрерывного спектра поглощения вблизи границы серии мы ограничимся здесь применением точки зрения Томаса и Куна лишь к осциллятору и

---

[145] *R. Ladenburg.* Z. Phys., 1921, 4, 451; *R. Ladenburg, F. Reiche.* Naturwissenschaften, 1923, 11, 584.

[146] *W. Thomas.* Naturwissenschaften, 1925, 13, 627; *F. Reiche, W. Thomas.* Z. Phys., 1925, 34, 510.

[147] *W. Kuhn.* Z. Phys., 1925, 33, 408.

ротатору. В этих случаях в силу ряда причин энергетического характера не происходит поглощения, вызванного ионизацией. Если величины e и m в формуле (119), как и в выражении (66) для постоянной затухания, означают заряд и массу колеблющейся или соответственно вращающейся частицы и к тому же у ротатора практически вся масса сосредоточена на концах стержня, то из формулы (119) в результате предельного перехода к очень коротким волнам получается соотношение

$$f_n^{n+1} - f_{n-1}^n = 1,$$

которое в силу (126) в свою очередь приводит к аналогичному соотношению для вероятностей перехода. Для самого нижнего состояния $n = 0$ второй (отрицательный) член следует отбросить. В случае осциллятора выражение (68) для вероятностей перехода автоматически удовлетворяет этому соотношению. Формула вероятности перехода для ротатора была приведена в § 10. При выводе ее мы исходили из предположения, что квантовотеоретическая амплитуда $\mathfrak{a}$ электрического момента [см. формулу (122)] просто совпадает с классической амплитудой (72), последняя же не зависит от запаса энергии в системе. Как показывают несложные выкладки, из равенства $f_n^{n+1} - f_{n-1}^n = 1$ с помощью формул (66), (126) и (72) следует эквивалентное соотношение

$$\frac{4\pi^2 J}{h}\left[\nu_n^{n+1} - \nu_{n-1}^n\right] = 1, \quad \text{или при} \quad n = 0 \quad \frac{4\pi^2 J}{h}\nu_0^1 = 1,$$

где J — момент инерции ротатора. Последнее же выполняется лишь в том случае, если справедливо соотношение (74′), т. е. если n при квантовании принимает полуцелые значения. Если же n при квантовании принимает целые значения, то использованная при выводе гипотеза (72) приводила бы к противоречию с соотношением $\nu_0^1 = h/4\pi^2 J$, которое должно выполняться для наиболее глубоко лежащего состояния. Поскольку отказ от гипотезы (72) вряд ли естествен, указанное обстоятельство можно рассматривать как аргумент, подтверждающий, что в случае ротатора квантовое число n принимает полуцелые значения.

Перейдем теперь к данной Крамерсом и Гейзенбергом квантовотеоретической интерпретации той части классического выражения (120) для электрического момента системы, которая отвечает рассеянному излучению с частотой, отличной от частоты падающего излучения. Эта часть излучения обусловлена квантовотеоретическими процессами, на возможность которых впервые обратил внимание Смекаль [148]. Эти процессы являются частным случаем процессов, рассмотренных Эйнштейном и Эренфестом (ср. § 15). Если атомная система находится в состоянии P и на нее налетает квант $h\nu$, то может случиться так, что на возбуждение атома, в результате которого он перейдет в состояние R, израсходуется лишь часть энергии, а остальная энергия будет проявляться в виде изме-

[148] *A. Smekal.* Naturwissenschaften, 1923, **11**, 873.

ненного рассеянного кванта $h\nu'$. При этом, как и в случае эффекта Комптона, атом испытывает отдачу, величину которой можно оценить, применив к рассматриваемому элементарному процессу закон сохранения импульса. Если пренебречь связанной с этой задачей доплеровской поправкой, что допустимо в видимой части спектра вследствие большой массы атома, то можно записать

$$h\nu + E_P = h\nu' + E_Q,$$

или, вводя частоту спонтанного излучения ν_{QP},

$$h\nu_{QP} = E_Q - E_P, \quad \nu' = \nu - \nu_{QP}, \tag{127}$$

Условие, при котором возможен только что описанный процесс рассеяния, имеет вид

$$\nu > \nu_{QP}. \tag{127a}$$

Однако допустима и другая возможность: атом при столкновении с квантом $h\nu$ переходит из состояния P в состояние Q с меньшей энергией, а избыток энергии $E_P - E_Q$ вместе с первоначальным квантом $h\nu$ образуют новый квант $h\nu'$, у которого

$$\nu' = \nu + \nu_{QP}. \tag{128}$$

Наконец, возможен и третий исход, на который особое внимание обращали Крамерс и Гейзенберг: атом при столкновении с квантом $h\nu$ переходит в состояние с меньшей энергией, но, помимо рассеянного кванта $h\nu'$ с частотой, отличной от ν, появляется двойной квант ($h\nu$, $h\nu$) с частотой, равной частоте налетающего кванта (ср. с аналогичным эффектом при рассеянии на свободном электроне, при рассмотрении которого приходится учитывать высокие степени плотности излучения, § 5). Ясно, что при этом

$$\nu' = \nu_{PQ} - \nu. \tag{129}$$

Процесс последнего типа возможен, если

$$\nu < \nu_{PQ}. \tag{129a}$$

В первом приближении число процессов в единицу времени, при которых частота рассеянного излучения отлична от частоты падающего излучения и которые мы будем называть *процессами рассеяния второго рода*, так же, как и число обычных процессов, происходящих в единицу времени, пропорционально спектральной плотности излучения ρ_ν.

Число всех процессов рассеяния в единицу времени, которые происходят на атоме, находящемся в состоянии P, Крамерс и Гейзенберг выразили с помощью следующей общей формулы для квантовотеоретического

момента $\mathfrak{M}_P$:

$$\mathfrak{M}_P(t) = \operatorname{Re}\sum_R \sum_{Q(E_Q<E_P+h\nu)} \frac{1}{4h}\left[\frac{\mathfrak{a}_{QR}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RP})}{\nu_{RP}+\nu} - \frac{\mathfrak{a}_{RP}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RQ})}{\nu_{QR}+\nu}\right]\exp\{2\pi i \times$$
$$\times [(\nu_{QP}+\nu)t+\delta_{PQ}]\} + \sum_R \sum_{Q(E_Q<E_P-h\nu)} \frac{1}{4h}\left[\frac{\mathfrak{a}_{PR}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RQ})}{\nu_{RQ}+\nu} -\right.$$
$$\left. - \frac{\mathfrak{a}_{PQ}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RP})}{\nu_{PR}+\nu}\right]\exp\{2\pi i\,[(\nu_{PQ}+\nu)\,t+\delta_{QP}]\}. \qquad (130)$$

Эта формула получается из классической формулы (120) так же, как выражение (123) при $\nu = \nu'$ из классического выражения (121). Напомним, что ранее мы положили $\nu_{RP} = -\nu_{PR}$, $\mathfrak{a}_{RP} = \bar{\mathfrak{a}}_{PR}$. Из способа вывода формулы (130) непосредственно следует, что в пределе очень больших квантовых чисел она переходит в классическую формулу. Именно то обстоятельство, что классическая теория предсказывает появление соответствующих частот в пределе больших квантовых чисел, сделало необходимым принятие гипотезы о процессах рассеяния второго рода, хотя подтвердить их существование экспериментально до сих пор так и не удалось.

Гипотеза о процессах рассеяния второго рода представляется естественной еще и потому, что при почти полном совпадении частоты падающего излучения ν с частотой ν_{RP} линии поглощения атома возникающее в результате этих процессов излучение с частотой $\nu - \nu_{QP}$ переходит в хорошо известную флуоресценцию Стрэтта, которую мы уже рассматривали в § 1. Формула (130) в этом случае неприменима, так как один из знаменателей обращается в нуль; однако мы предполагаем, что рассеянное излучение с частотой $\nu - \nu_{QP} \sim \nu_{RP} - \nu_{QP} = \nu_{RQ}$ весьма интенсивно. Действительно, с точки зрения квантовой теории, это излучение является простым следствием спонтанного перехода с поглощением энергии, в результате которого атом переходит из состояния P в состояние R. Если обычно в процессах рассеяния второго рода атом из состояния P переходит непосредственно в состояние Q, то при почти полном совпадении частоты падающего излучения ν с частотой линии поглощения ν_{RP} этот переход происходит более длинным путем через лежащее выше Q возбужденное состояние R. Таким образом, механизм излучения здесь аналогичен механизму, рассмотренному в § 5 при обсуждении связи между обычными процессами рассеяния и процессами поглощения.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что мы принимали во внимание лишь те процессы, число которых в единицу времени в первом приближении пропорционально первой степени плотности излучения. При распространении классической теории на следующие приближения необходимо учитывать процессы рассеяния более высоких порядков, число которых в единицу времени пропорционально более высоким степеням плотности излучения. Так, по аналогии с результатами классической теории, подробный

вывод которых мы опускаем, необходимо предположить, что при одновременном действии на атом, находящийся в состоянии P, волн с частотами ν и ν' рассеянное излучение, сопровождаемое переходом атома в состояние Q, должно содержать также частоты $\nu_{PQ} \pm \nu \pm \nu'$. Таким образом, указанные процессы рассеяния оказываются связанными с описанным в § 1 экспериментом Фюхтбауэра аналогично тому, как рассеянное излучение с частотой $\nu - \nu_{QP}$ связано с уже упоминавшимся экспериментом Стрэтта.

Рассмотрим теперь с помощью дисперсионной формулы Крамерса и Гейзенберга действие на атом статического однородного электрического поля. Интересующий нас результат можно получить как предельный случай результата Крамерса и Гейзенберга, изучавших действие на атом монохроматического излучения, устремив частоту ν последнего к нулю. По аналогии с классическими формулами будем предполагать, что полученное Крамерсом и Гейзенбергом выражение для индуцированного момента $\mathfrak{M}$ остается в силе и в случае статического поля. Поскольку исходная система невырождена, будем сначала предполагать, что внешнее поле аксиально симметрично, а падающее излучение поляризовано параллельно оси поля. Определяемое формулой (124) рассеянное излучение с частотой, равной частоте падающего излучения, приводит тогда к постоянному во времени электрическому моменту

$$\mathfrak{M} = \alpha_P \mathfrak{E}, \tag{124'}$$

где

$$\alpha_P = \sum_{Q(E_Q > E_P)} \frac{1}{2h} \frac{|\mathfrak{a}_{QP}|^2}{\nu_{QP}} - \sum_{R(E_R < E_P)} \frac{1}{2h} \frac{|\mathfrak{a}_{PR}|^2}{\nu_{PR}}.$$

Разумеется, к тому же результату мы пришли бы, если бы воспользовались формулой (125). Здесь под P, Q и R следует понимать состояния, квантованные по направлению во внешнем поле. Кроме того, в силу сделанных нами предположений принимаются во внимание лишь такие процессы перехода, которые отвечают π-компонентам. Для изменения энергии атома в поле получаем простое соотношение

$$\Delta E_P = -\frac{1}{2}(\mathfrak{M}_P \mathfrak{E}) = -\frac{1}{2}\alpha_P \mathfrak{E}^2. \tag{124''}$$

Действительно, потенциальная энергия атома во внешнем поле равна $-(\mathfrak{m}\mathfrak{E})$; а поскольку электрический момент $\mathfrak{M}$ пропорционален напряженности поля $\mathfrak{E}$, простые соображения, основанные на использовании адиабатичности, приводят к появлению множителя $^1/_2$ в выражении для полного изменения энергии атома (см. «Handbuch der Physik», Bd. 5).

Рассмотрим теперь в пределе при $\nu = 0$ электрический момент, определяемый формулой (130) и соответствующий процессу рассеяния второго рода. Частоту ν_{PQ} в этом случае можно представить как сумму или разность двух частот, испускаемых в отсутствие внешнего электрического

поля:

$$\nu_{PQ} = \nu_{PR} + \nu_{RQ}, \quad \nu_{PQ} = \nu_{RP} - \nu_{RQ}, \quad \nu_{PQ} = \nu_{PR} - \nu_{QR}.$$

Если атом до наложения внешнего поля не испускал излучения с этими частотами, то появление «комбинационных линий» с интенсивностью, пропорциональной квадрату внешнего поля, выглядит как нарушение правил отбора, выполняющихся в отсутствие поля. Согласно формуле (130), в которой следует положить $\nu = 0$, интенсивность комбинационных линий определяется вещественной частью выражения

$$\mathfrak{M}(\nu_{PQ}) = \frac{1}{2h}\sum_R \left[\frac{\mathfrak{a}_{QR}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RP})}{\nu_{RP}} + \frac{\mathfrak{a}_{RP}(\mathfrak{E}\mathfrak{a}_{RQ})}{\nu_{RQ}}\right] \exp\left[2\pi i(\nu_{PQ}t + \delta)\right]. \quad (130'')$$

Это выражение остается в силе и в том случае, если направление вектора $\mathfrak{E}$ не совпадает с осью первоначального поля. Кроме того, формула (124′) содержится как частный случай в формуле (130″) и получается из последней, если состояния Q и P совпадают.

От предположения о том, что до наложения внешнего электрического поля $\mathfrak{E}$ существовало отличное от него аксиально-симметричное поле, можно отказаться. Достаточно потребовать, чтобы в отсутствие внешних полей атомная система была невырожденной (вырождение, связанное с произвольной ориентацией атома в пространстве, во внимание не принимается). Действительно, если внешнее поле $\mathfrak{E}$ параллельно оси первоначального поля, то наложение поля не изменяет характера векового возмущения, которое в данном случае является прецессией вокруг оси поля. (В § 18 мы еще вернемся к этому вопросу с точки зрения устойчивости, впервые предложенной, в другой связи, Гейзенбергом.) Неизменность характера возмущенного движения позволяет довольно просто связать величину амплитуды $\mathfrak{a}$ с различными штарковскими компонентами линий. Формулы (124′), (124″) устанавливают количественную зависимость между диэлектрической постоянной атома и изменением энергии терма в эффекте Штарка, с одной стороны, и вероятностями перехода, отвечающими π-компонентам в том же эффекте,— с другой. Аналогично формула (130″) устанавливает зависимость между интенсивностью линий, появившихся лишь при наложении электрического поля, и интенсивностью поляризованных компонент, на которые распались в этом поле уже имевшиеся ранее линии.

§ 17. Более подробный анализ соотношений внутри линии поглощения

Соображения относительно связи между процессами рассеяния высших порядков и экспериментами Стрэтта и Фюхтбауэра, изложенные в предыдущем параграфе, наводят на мысль о необходимости более подробного рассмотрения общей зависимости между дисперсией и поглощением. Уже в простейшем случае резонанса, когда из возбужденного состояния возможен лишь переход со спонтанным излучением, ведущий к возвращению

в исходное состояние, мы встречаемся с уже упоминавшимися в § 15 принципиальными трудностями квантовотеоретического описания явлений, связанных с когерентностью излучения. Мы начнем с формулировки того, что следует понимать под классическим описанием. Тем самым мы противопоставим классическое описание квантовотеоретическому, насколько последнее вообще возможно при современном уровне наших знаний. Поскольку нам придется иметь дело со случаем, когда частота падающего излучения лишь незначительно отличается от частоты линии поглощения атомной системы, при классическом описании процесса нам придется существенно учитывать затухание осциллятора [например, так, как это сделано в уравнении (117) и в формуле (118)]. Имея в виду последующие приложения, мы придадим отношению e^2/m нашего осциллятора значение, которое на неопределенный множитель f отличается от значения этого отношения для электрона, а постоянную затухания γ будем сначала считать свободным параметром. Тогда электрический момент осциллятора, на который падает излучение с частотой ν, будет равен

$$\mathfrak{p} = \frac{fe^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2) + i2\pi\nu\gamma}\,\mathfrak{E}.$$

Условимся дополнительно считать, что между атомами не происходит столкновений и что нет никаких эффектов, связанных с давлением, в силу чего вся энергия, переданная осциллятору падающим на него цугом волн, переходит в энергию рассеянного по всем направлениям излучения. Это условие, налагаемое на энергию, позволяет вычислить значение постоянной затухания γ. Действительно, энергия E_n, переданная в единицу времени падающей волной, равна работе $(\dot{\mathfrak{p}}\mathfrak{E})$, совершенной осциллятором. Энергия же E_s, рассеянная в единицу времени, согласно формуле (54) составляет $\frac{2}{3c^2}\ddot{\mathfrak{p}}^2$. Если учесть, что $\dot{\mathfrak{p}} = 2\pi i\nu\mathfrak{p}$, $\ddot{\mathfrak{p}} = -(2\pi\nu)^2\mathfrak{p}$ и что в произведения должны входить лишь вещественные части соответствующих величин, то для E_a и E_s получим следующие выражения:

$$E_a = (\dot{\mathfrak{p}}\mathfrak{E}) = \frac{e^2/mf\nu^2\gamma}{4\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)^2 + \nu^2\gamma^2}\,\overline{\mathfrak{E}^2} \sim \frac{e^2/mf\gamma}{16\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)^2+\gamma^2}\,\overline{\mathfrak{E}^2}. \quad (131\text{а})$$

$$E_s = \frac{2}{3c^2}\,\ddot{\mathfrak{p}}^2 = \frac{e^2/mf^2\nu^2\gamma_0}{4\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)^2+\nu^2\gamma^2}\,\overline{\mathfrak{E}^2} \sim \frac{e^2/mf^2\gamma_0}{16\pi^2(\nu_0-\nu)^2+\gamma^2}\,\overline{\mathfrak{E}^2}. \quad (131\text{б})$$

Здесь γ_0 вновь означает постоянную, определяемую соотношением (66), а черта над $\mathfrak{E}^2$ — усреднение по периоду колебания. Последние выражения в обеих формулах получены в результате замены в знаменателе $\nu_0 + \nu$ на $2\nu_0$ и $\nu^2\gamma^2$ — на $\nu_0^2\gamma^2$. Вблизи линии поглощения, где $\nu_0 - \nu \ll \nu_0$, такая замена допустима. Условие равенства энергий $E_a = E_s$ приводит к соотношению

$$\gamma = f\gamma_0,$$

откуда

$$\mathfrak{p} = \frac{fe^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2) + i2\pi\nu f\gamma_0} \mathfrak{E}. \tag{132}$$

Интегрируя правую часть выражения (131а) по всем частотам парциальных волн падающего излучения, лежащим в окрестности частоты ν_0 линии поглощения, найдем полную рассеянную энергию. Вследствие характера знаменателя в выражении (131а) особенно сильное рассеяние будут испытывать лишь те волны, частоты которых лежат в непосредственной близости от ν_0; поэтому интегрирование можно распространить от $-\infty$ до $+\infty$. Кроме того, в случае изотропного падающего излучения (а также для его компонент с линейной и правой или левой круговой поляризацией) величину $\overline{\mathfrak{E}^2}$ можно положить равной $\frac{4\pi}{3}\rho_\nu d\nu$, где ρ_ν — спектральная плотность падающего излучения. Выражение для полной рассеянной энергии в случае изотропного падающего излучения (или его компонент с линейной и левой или правой круговой поляризацией) имеет вид

$$\bar{E}_s = \frac{\pi e^2}{3m} f\rho_\nu. \tag{133}$$

Квантовотеоретический подход к описанию аналогичной ситуации мы подробно обсудили в § 5 [соотношения (38) и (39)]. В случае резонанса в среднем некоторая доля атомов N_2/N перейдет в возбужденное состояние. Если пренебречь процессами испускания, индуцированными, согласно Эйнштейну, падающим излучением, то с учетом соотношения (17) долю возбужденных атомов можно найти из равенства

$$NB_2^1\rho_\nu = N_2A_1^2.$$

Она оказывается равной

$$\frac{N_2}{N} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\rho_\nu.$$

(Статистические веса мы положили здесь равными 1, поскольку в развитой выше теории дисперсии предполагалось, что система невырождена.) Если в рамках классической теории каждый атом испускает излучение с интенсивностью, пропорциональной интенсивности падающего излучения, то при чисто квантовом описании процесса источником энергии рассеянного излучения являются лишь немногие возбужденные атомы. Число возбужденных атомов пропорционально интенсивности падающего излучения, в то время как излучают они спонтанно с интенсивностью, не зависящей от интенсивности падающего излучения. Энергия, рассеянная в единицу времени возбужденным атомом, равна

$$A_1^2 h\nu.$$

Однако после усреднения по всем атомам величина рассеянной энергии, приходящаяся на один атом, составляет лишь

$$E_s = \frac{N_2}{N} A_1^2 h\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} A_1^2 \rho_\nu. \tag{134}$$

Ладенбург сравнил последнюю величину с рассеянной энергией (133), вычисленной с помощью классической теории. Используя идеи, высказанные ранее Штерном и Фольмером [149], Ладенбург потребовал, чтобы те же осцилляторы, которые позволяют получать правильные значения дисперсии рассматриваемого газа, одновременно, по крайней мере в среднем, позволяли получать правильные значения для затухания падающего цуга волн в случае резонанса. Это позволило ему приравнять выражения (133) и (134) для рассеянного излучения и получить таким образом соотношение (126)

$$A = f\gamma_0$$

между вероятностями перехода и константами, определяющими дисперсию. Ранее мы уже получили это соотношение с помощью метода Крамерса.

Попытаемся теперь освободиться от предположения о том, что из данного возбужденного состояния возможен лишь единственный переход, возвращающий атом в исходное состояние. Следует иметь в виду, что в общем случае лишь часть рассеянного излучения обладает частотой, совпадающей с частотой падающего излучения. В окрестности линии поглощения полная убыль энергии ($\dot{\mathfrak{p}}\mathfrak{E}$) падающей волны относится к энергии той части рассеянного излучения, частота которого совпадает с частотой ν падающего излучения, как полная вероятность перехода $A_n = \frac{1}{\tau_n} = \sum_m A_m^n$ из данного возбужденного состояния [впервые введенная нами в соотношении (104)] к вероятности перехода A_1^n в основное состояние. Имея это в виду, мы без труда находим из соотношений (131а) и (131б), что

$$\gamma = f\gamma_0 \frac{A_n}{A_1^n}.$$

Отсюда с помощью соотношения (126) получаем окончательное выражение для постоянной затухания

$$\gamma = A_n$$

и электрического момента

$$\mathfrak{p}_{\nu_{n1}} = \frac{f_{n1} e^2/m}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2) + i2\pi\nu \cdot A_n} \mathfrak{E}. \tag{132'}$$

Вводя в знаменатель формулы Крамерса и Гейзенберга (130) соответствующий дополнительный множитель, связанный с затуханием, можно

---

[149] *O. Stern, M. Volmer.* Phys. Z., 1919, 20, 183.

получить аналогичное выражение для излучения с частотой, отличной от частоты падающего излучения. Эта часть излучения отвечает всем остальным (не учтенным в первой части) процессам перехода, которые допустимы из данного состояния n. Как показывают выкладки, средняя интенсивность излучения, испускаемого большим числом атомов, для линии поглощения совпадает с результатом прямых квантовотеоретических расчетов. Следует также подчеркнуть, что в приведенной нами схеме явлений излучения учет эйнштейновского индуцированного испускания не встречает каких-либо принципиальных трудностей. Однако включение в теорию индуцированного испускания существенно связано с необходимостью рассматривать классические эффекты рассеяния, пропорциональные высоким степеням спектральной плотности излучения.

Изложенная нами точка зрения весьма близка точке зрения, сформулированной ранее в работах Штерна, Фольмера и Ладенбурга, и тесно связана с идеями, развитыми в § 13, относительно естественной ширины спектральной линии. Согласно этой точке зрения, при описании резонансного излучения мы должны отказаться от рассмотрения различных стационарных (основного и возбужденных) состояний, вследствие чего наше описание принципиально может характеризовать лишь усредненные параметры излучения, испускаемого большим числом атомов. С чисто квантовой точки зрения также невозможно провести резкое различие между излучением, испускаемым атомом, перешедшим в основное состояние, и излучением, испускаемым атомом, перешедшим в возбужденное состояние, поскольку, как показано в § 5, и в том и другом случае нам приходится иметь дело с непрерывным переходом между процессами рассеяния и следующими друг за другом процессами поглощения и испускания. Связано это, по-видимому, с тем, что, с одной стороны, теоретико-волновое описание относится лишь к средним величинам и не отражает резкого изменения физических свойств атома при переходе его в возбужденное состояние, с другой стороны, квантовотеоретическое описание не передает когерентных свойств излучения и сталкивается с трудностями, которые подробно обсуждались в § 15.

Что же касается экспериментальных фактов, относящихся к резонансному излучению, то было бы чрезвычайно важно установить, соответствует ли действительности когерентность резонансного и падающего излучения, требуемая при описании явления с помощью фиктивных осцилляторов [см. формулу (132)]. Содержащиеся в формуле (132) утверждения о форме и ширине линии поглощения (в отсутствие уширения вследствие давления и доплеровского уширения), полностью определяемые значением константы f, подтверждены недавними экспериментами Минковского[150].

В заключение мы хотели бы обсудить некоторые попытки теоретико-волнового описания (с точки зрения, отличной от принятой в настоящей работе) флуоресцентного излучения, исходящие из предположения о различном поведении атома в основном и возбужденном состояниях. Стимулом

[150] *R. Minkowski*. Naturwissenschaften, 1925, 13, 1091.

для этих попыток послужила уже обсуждавшаяся в § 15 теория Бора, Крамерса и Слетера, противоречащая изложенным там же новым экспериментальным результатам. Первоначальный вариант этой теории, уточненный Беккером [151], при описании резонансного излучения приводил к результатам, которые вряд ли можно назвать удовлетворительными. Действительно, в теории Беккера проводилось ничем не обоснованное разбиение резонансного излучения на две одинаковые по порядку величины части: одна из них относилась к невозбужденным, другая — к возбужденным атомам. Это предположение приводило к замечательному результату: в отсутствие уширения, вызываемого давлением полная энергия, передаваемая падающим цугом волн осциллятору, определялась не значениями эйнштейновских коэффициентов вероятности согласно формуле (134), а оказывалась существенно большей величиной. Против подобного результата возразили Ван Флек [152] и Слетер [153]. Второй из авторов в недавно опубликованной работе предпринял попытку создать детальную теорию процессов излучения, в которой наряду с волновым описанием распространения излучения в пространстве используются требуемые квантовой теорией стационарные состояния атома. Новая теория Слетера, хотя она и свободна от возражений, выдвигавшихся против первоначального варианта теории Бора, Крамерса и Слетера, обладает весьма существенным недостатком: она исходит из предположения о том, что процессы перехода сопровождаются одновременным резким разрывом классических цугов волн. По Слетеру, излучение порождают дискретные, разрывные, но не затухающие между двумя последовательными разрывами колебания осциллятора. Такое предположение представляется нам произвольным и необоснованным, в то время как предлагаемое нами описание естественной ширины спектральной линии с помощью классического затухающего осциллятора именно в случае испускания, как показано в § 13, позволяет естественным образом объяснить экспоненциальное убывание числа возбужденных атомов. Кроме того, при заданном значении вероятности перехода (или постоянной f) гипотеза Слетера приводит к вдвое большей естественной ширине линии (как при испускании, так и при поглощении), чем выражение (132), вывод которого более строго следовал классической теории. Этот результат теории Слетера противоречит уже упоминавшимся экспериментальным данным Минковского.

Вообще экспериментальные результаты вряд ли допускают иное описание с помощью волновой теории, кроме описания, не содержащего моментов времени, в которые происходят процессы перехода. Наоборот, естественный учет квантовых процессов делает совершенно необходимым отказ от классического волнового описания излучения. Таким образом, волновое описание процессов излучения, каким является излагаемая здесь теория, во многих случаях отвечает реально наблюдаемым когерент-

---

151 *R. Becker.* Z. Phys., 1924, 27, 173.
152 *J. H. van Vleck.* Phys. Rev., 1925, 25, 242.
153 *J. C. Slater.* Phys. Rev., 1925, 25, 395.

ным свойствам излучения; тем не менее его по самой природе вещей следует считать не более как временным этапом в развитии теории, к тому же не приближающим нас к решению проблемы излучения.

§ 18. Соотношения устойчивости для дисперсионных явлений во внешних полях. Поляризация резонансного излучения

До сих пор при рассмотрении оптических явлений мы использовали «фиктивные» осцилляторы, свойства которых полностью определялись частотами спектральных линий, испускаемых интересующей нас атомной системой, и значениями вероятностей соответствующих спонтанных переходов. Такой подход пригоден лишь для невырожденных систем. Примером такой системы может служить атом, находящийся во внешнем аксиально-симметричном поле. В отсутствие внешнего поля предположение о невырожденности системы не выполняется вследствие произвольной ориентации атома в пространстве. Любая попытка описать оптические явления для случая вырожденной системы с помощью предельного перехода с постепенно уменьшающимся внешним полем наталкивается на трудность: без дополнительных предположений такой предельный переход не позволяет прийти к однозначным результатам. Например, при определенных условиях возбуждения поляризация излучения, испускаемого равномерно распределенными по всем допустимым, с точки зрения квантовой теории, направлениям атомами, в сколь угодно слабом внешнем поле существенно зависит от угла между осью этого поля и направлением поляризации падающего света. Следовательно, при тех же условиях возбуждения положение чрезвычайно слабого внешнего поля вызвало бы конечные изменения в свойствах испускаемого атомами излучения. Потребуем, чтобы подобная ситуация вообще исключалась. Это позволит нам вывести соотношения между вероятностями перехода, отвечающими поляризованным компонентам, на которые расщепляется во внешнем поле спектральная линия. При выводе будут частично использованы выражения для вероятностей переходов, полученные в § 12, а для случая внешнего магнитного поля — симметрия и эквидистантность уровней энергии в таком поле, обсуждавшиеся в § 11.

Рассмотрим сначала случай, когда частота ν падающего излучения значительно отличается от частоты линии поглощения. Относительно показателя преломления одноатомного пара предположим (в соответствии с требованием об устойчивости), что при равномерном распределении ориентаций атомов по разрешенным квантовой теорией направлениям разность между показателями преломления π-компоненты падающего излучения (линейно-поляризованной в направлении, параллельном оси поля), и его σ_+- или σ_--компоненты (обладающей правой или левой круговой поляризацией в плоскости, ортогональной направлению поля) постепенно исчезает одновременно с уменьшением интенсивности внешнего поля. Приняв такое предположение, мы исключим конечное двойное лучепре-

ломление в произвольно слабых полях. С теоретической точки зрения оно отнюдь не очевидно, ибо можно было бы думать, что квантование направлений существенно связано с двойным лучепреломлением. Именно такая постановка вопроса послужила одной из причин, побудивших Штерна и Герлаха осуществить свой эксперимент (более подробно о нем см. § 11) для прямой проверки квантования направлений [154]. Однако результаты эксперимента убедительно показали, что конечное двойное лучепреломление в произвольно слабом поле отсутствует. На языке фиктивных осцилляторов равенство показателей преломления для π-, σ_+- и σ_--компонент падающего излучения в силу соотношения (119), в пределе стремящейся к нулю интенсивности внешнего поля, будет выражаться просто в том, что суммы сил осцилляторов f для всех σ_+-, или σ_--, или π-компонент, принадлежащих в отсутствие внешнего поля одной и той же линии, должны быть равны. Следовательно, если вместо сил осцилляторов f ввести согласно формуле (126) вероятности перехода, то должно выполняться соотношение

$$\sum A_{\sigma_+} = \sum A_{\sigma_-} = \sum A_{\pi}, \qquad (97')$$

полностью совпадающее с условием спектроскопической устойчивости (97′), выведенным ранее из требования неполяризуемости полного зеемановского излучения при естественном возбуждении. Таким образом, экспериментально доказанное отсутствие конечного двойного лучепреломления в произвольно слабых внешних полях подтверждает правильность указанного соотношения независимо от условий возбуждения.

Если мы хотим сохранить в формуле (119) члены, пропорциональные напряженности поля, то, во-первых, необходимо учесть, что частоты ν_i, отвечающие различным компонентам линии во внешнем поле, не совпадают. Это позволит получить обычные формулы для вращения плоскости поляризации в магнитном поле (эффект Фарадея) и двойного лучепреломления в электрическом поле (эффект Керра) [155]. Во-вторых, следует иметь в виду, что во внешнем поле вследствие распределения Максвелла — Больцмана число атомов, находящихся в различных квантованных по направлению состояниях, не совпадает. Неодинаковость числа атомов дает вклад в оба названных выше эффекта, также пропорциональный напряженности поля, но, подобно закону Кюри в теории парамагнетизма, обратно пропорциональный абсолютной температуре. На существование такой поправки в случае эффекта Керра указал Ланжевен [156]; соответствующий член для эффекта Фарадея был лишь недавно обнаружен Ладенбургом [157].

Если мы хотим рассмотреть полное рассеянное излучение атома, то необходимо иметь в виду, что вследствие процессов рассеяния второго

[154] *O. Stern.* Z. Phys., 1922, 7, 249.

[155] На связь между эффектом Керра и эффектом Штарка обратил внимание Герцфельд (*K. Herzfeld.* Ann. Phys., 1922, 69, 369).

[156] *P. Langevin.* Radium, 1910, 7, 249.

[157] *R. Ladenburg.* Z. Phys., 1925, 34, 898.

рода оно наряду с компонентой, частота которой совпадает с частотой ν падающего излучения, содержит также некогерентную часть с измененными частотами и поляризацией, отличной от поляризации падающего излучения. Если атом находится в состоянии с определенным значением m квантового числа, определяющего компоненту импульса, параллельную полю, то для некогерентной части рассеянного излучения, как следует из общей формулы (130), имеются следующие возможности. При действии на атом π-поляризованного излучения переходы в состояния со значениями квантового числа $m-1$ и $m+1$ сопровождаются рассеянным излучением с частотой $\nu + o^m_{m-1}$ (поляризация σ_+) и $\nu + o^m_{m+1}$ (поляризация σ_-). При действии $\sigma_\pm$-поляризованного излучения переходы в состояния $m \pm 1$ и $m \pm 2$ сопровождаются рассеянным излучением с частотой $\nu + o^m_{m\pm 1}$ (поляризация π) и $\nu + o^m_{m\pm 2}$ (поляризация $\sigma_\mp$). При этом $ho^{m'}_{m''} = E_{m'} - E_{m''}$, где E_m — изменение энергии во внешнем поле. [Например, в магнитном поле согласно формуле (89) $o^m_{m-1} = go_H$, $o^m_{m+1} = -go_H$, $o^m_{m-2} = 2go_H$, где g — постоянная расщепления, o_H — ларморова частота, определяемая соотношением (91)]. Перечисленные только что процессы перехода, вызванные действием падающего излучения, приводят лишь к изменению ориентации атомов относительно поля (и не затрагивают их внутренней конфигурации). В классической теории этим процессам отвечает изменение ориентации оси атома под действием момента импульса, создаваемого падающим на атом излучением. Если в некотором состоянии атома квантовое число m принимает только нулевые значения (следовательно, квантовое число j также равно нулю), то процессы рассеяния второго рода оказываются исключенными и ситуация существенно упрощается.

Если падающая волна линейно поляризована в направлении, параллельном или ортогональном полю, то интенсивность и поляризацию рассеянного излучения можно вычислить с помощью формулы (130). Потребуем теперь, чтобы интенсивность компонент рассеянного излучения, линейно-поляризованных в направлении, параллельном или соответственно ортогональном электрическому вектору падающего излучения, в предельном случае обращающегося в нуль поля не зависела от его направления. Тогда соотношения устойчивости для интенсивности и поляризации рассеянного излучения будут иметь вид:

$$\sum_m \frac{1}{2}(A^{m+1}_m + A^{m-1}_m)^2 + \sum_m \frac{1}{2}(A^{m+1}_m A^{m+1}_{m+2} + A^{m-1}_m A^{m-1}_{m-2}) = \sum_m (A^m_m)^2,$$

$$\sum_m \frac{1}{2}(A^{m+1}_m - A^{m-1}_m)^2 + \sum_m \frac{1}{2}(A^{m+1}_m A^{m+1}_{m+2} + A^{m-1}_m A^{m-1}_{m-2}) = \sum_m A^m_m (A^m_{m+1} + A^m_{m-1}).$$

Нетрудно показать, что сумма этих соотношений содержится в выведенных ранее условиях (97) и (98), а их разность

$$\sum_m A^{m+1}_m A^{m-1}_m = \frac{1}{2}\sum_m A^m_m (A^m_m - A^m_{m+1} - A^m_{m-1}) \qquad (135)$$

дает новое условие, которому должны удовлетворять вероятности перехода, соответствующие поляризованным компонентам линии во внешнем аксиально-симметричном поле. Как показывают выкладки, значения (101) вероятностей перехода, полученные Хёнлем и Кронигом, тождественно удовлетворяют этому условию [158].

Перейдем теперь к случаю резонанса, когда частота ν падающего излучения совпадает с частотой линии поглощения. Мы всегда будем предполагать, что на протяжении среднего времени жизни возбужденного состояния между атомами не происходят соударения и что другие эффекты, связанные с давлением, также отсутствуют. Если напряженность магнитного поля достаточно велика и вызываемое им зеемановское расщепление хотя еще и незаметно, но тем не менее велико по сравнению с естественной шириной спектральной линии до наложения поля, то интерференция между отдельными зеемановскими компонентами станет невозможной из-за различия в частотах и нарушения фазовых соотношений. Как показали Йоос [159] и Прингсгейм [160], результаты, полученные для случая резонанса в экспериментах с парами натрия и ртути [161], находят простое объяснение с помощью элементарных квантовотеоретических соображений как следствие эффекта Зеемана: достаточно воспользоваться уже приводившимися схемами (см. рис. 2) ($j = 1 \to j = 0$) для Hg ($j = {}^1/_2 \to j = {}^1/_2$) и ($j = {}^3/_2 \to j = {}^1/_2$) — для обеих D-линий Na (D_1 и D_2). Падающее излучение разлагается на две компоненты: линейно-поляризованную в направлении, параллельном полю, и компоненту с правой или левой круговой поляризацией в плоскости, ортогональной направлению поля. Эти компоненты могут индуцировать процессы перехода, отвечающие соответственно $\Delta m = 0$, $\Delta m = +1$ или $\Delta m = -1$. Существенно, что атомы, находящиеся в возбужденном состоянии с определенным квантовым числом m, при возвращении в невозбужденное состояние могут иметь, вообще говоря, различные квантованные ориентации.

Особенно проста ситуация с парами ртути, поскольку в этом случае основное состояние невырождено, а каждое из трех возбужденных состояний с $m = -1, 0, +1$, отвечающих квантованным направлениям, порождает (после перехода к $m = 0$) лишь одну зеемановскую компоненту. Если магнитное поле H параллельно электрическому вектору E падающего линейно-поляризованного излучения, то возбуждается лишь π-компонента и при переходе из возбужденного состояния с $m = 0$ может испускаться также лишь π-компонента. Резонансное излучение в этом случае полностью (100%) поляризовано в направлении, параллельном падающему излучению. Однако если магнитное поле H ортогонально электрическому

---

158 Нордгейм произвел прямой расчет эффектов, вызываемых падающим излучением, на основе классической механики (*L. Nordheim.* Z. Phys., 1925, 33, 729) с учетом вековых возмущений, пропорциональных квадрату интенсивности излучения.

159 *G. Joos.* Phys. Z., 1924, 25, 130.

160 *P. Pringsheim.* Naturwissenschaften, 1924, **12**, 247; Z. Phys., 1924, **23**, 324.

161 *R. W. Wood, A. Ellet.* Proc. Roy. Soc. London, 1923, **A103**, 396; Phys. Rev., 1924, **24**, 243; *E. Gaviola, P. Pringsheim.* Z. Phys., 1924, **25**, 367.

вектору E излучения, поляризованного, как и в первом случае, линейно, то (при переходе в состояния с $m = +1$ и $m = -1$) обе σ-компоненты возбуждаются и испускаются с одинаковой интенсивностью. Таким образом, в излучении отсутствует π-компонента, но и в плоскости векторов E и H преимущественного направления поляризации нет, поскольку расщепление обеих σ-компонент, по предположению, достаточно велико. Поведение поляризации при постепенно исчезающем расщеплении мы обсудим позднее.

Рассмотрим теперь, как ведут себя обе D-линии натрия, когда электрический вектор E линейно-поляризованного падающего излучения параллелен вектору H. В этом случае поглощается лишь π-компонента падающего излучения. Если наблюдение ведется в направлении ортогональном полю, то измеренная интенсивность σ-компонент испущенного излучения составляет лишь половину их полной интенсивности. У линии D_1, согласно схеме $j = {}^1/_2 \rightarrow j = {}^1/_2$ на рис. 2 из возбужденного состояния $m = {}^1/_2$, помимо π-компоненты при наблюдении в поперечном направлении обнаруживается равная ей по интенсивности σ-компонента; точно такими же компонентами обладает излучение, испускаемое из возбужденного состояния с $m = -{}^1/_2$. Поэтому полное излучение, в отличие от излучения паров ртути, неполяризовано. У линии D_2 согласно схеме $j = {}^3/_2 \rightarrow j = {}^1/_2$ эффективная интенсивность (составляющая половину полной) σ-компоненты излучения, испускаемого из возбужденного состояния с $m = {}^1/_2$, относится к интенсивности π-компоненты излучения, испускаемого из того же состояния, как ${}^1/_2 : 2 = 1 : 4$. Если степень поляризации определить как отношение $(J_{\parallel H} - J_{\perp H})/(J_{\parallel H} + J_{\perp H})$, то для линии D_2 она равна ${}^2/_3$, или 60%. То обстоятельство, что в последнем случае экспериментально наблюдаемая поляризация меньше вычисленной, по-видимому, связано со вторичными возмущениями. Остальные случаи для D-линии натрия рассмотрены в уже цитированных работах Йооса и Прингсгейма.

В отличие от поляризации резонансного излучения во внешнем магнитном поле, при рассмотрении которой не возникает никаких неожиданностей, наблюдения Вуда и Эллета в случае отсутствия внешнего поля, приведенные в уже упоминавшейся работе этих авторов, приводят к весьма неожиданному, с точки зрения квантовой теории, результату. Мы рассмотрим его сначала на примере ртути, поскольку отсутствие процессов рассеяния второго рода сильно упрощает ситуацию. Для эксперимента Вуда и Эллета было чрезвычайно важно исключить влияние даже столь слабого магнитного поля, как магнитное поле Земли. Действительно, как было показано выше, даже слабое магнитное поле H, ортогональное электрическому вектору E падающего линейно-поляризованного излучения, уничтожает поляризацию рассеянного излучения. Однако даже после того, как экспериментаторы учли это обстоятельство и приняли необходимые меры предосторожности, резонансное излучение ртути в отсутствие внешнего поля оказалось почти полностью поляризованным. Такой результат удивителен потому, что соответствующая линия в спектре ртути отвечает скачку с $\Delta j = 0$, а такой процесс перехода, как следует

из приведенных в § 11 соображений Рубиновича, должен сопровождаться испусканием излучения с круговой поляризацией. *Таким образом, экспериментальные данные вынуждают нас отказаться от простой классической зависимости между передаваемым излучению моментом импульса и поляризацией излучения, поскольку возможны процессы перехода, приводящие к различным изменениям момента атома, но сопровождающиеся излучением с одной и той же частотой.* Здесь уместно провести определенную аналогию с процессами направленного излучения и сферическими волнами в классической теории. Подобно тому как волновая теория процессов испускания описывает когерентные свойства излучения с помощью одних лишь сферических волн (несмотря на то что каждая волна передает излучению определенный импульс), волновая теория резонансного излучения паров ртути под действием линейно-поляризованного излучения описывает процесс лишь с помощью линейно-поляризованных волн, испускаемых каждым атомом в отдельности (хотя каждый такой акт испускания сопряжен с передачей излучению некоторого момента импульса). Классическая связь между передаваемым моментом импульса и свойствами излучения сохраняется лишь в среднем для большого числа атомов. Вопрос этот, по-видимому, тесно связан с общей проблемой квантовотеоретического описания процессов излучения.

В то время как последовательная чисто квантовая интерпретация результатов Вуда и Эллета наталкивается на трудности принципиального характера [162], введенные в предыдущем параграфе фиктивные классические осцилляторы позволяют дать очень простое описание тех же результатов, по самой природе вещей ничего не говорящее ни о процессах перехода, ни о возбужденных состояниях. Собственные частоты таких осцилляторов совпадают с частотами линий поглощения, а их постоянные затухания и «силы» полностью определяются соответствующими этим линиям вероятностями перехода. При этом каждой поляризованной компоненте ставится в соответствие осциллятор, который совершает надлежащим образом поляризованные колебания. Уже упоминавшиеся процессы рассеяния второго рода и то обстоятельство, что из возмущенного состояния с определенным значением квантового числа m возможны процессы перехода, отвечающие различным поляризованным компонентам, также допускают формальное описание с помощью осцилляторов. Для этого достаточно воспользоваться формулой Гейзенберга — Крамерса (130), а если частота падающего излучения очень близка к частоте линии поглощения, ввести в знаменатель дополнительный член, связанный с затуханием, того же порядка, что и аналогичный член в знаменателе формулы (132′). В силу соотношения (98) область затухания одинакова для всех квантованных ориентаций возбужденного состояния. Подробное рассмотрение

[162] Бор обсудил эти трудности с позиций теории Бора, Крамерса и Слетера (*N. Bohr, H. A. Kramers, J. C. Slater.* Naturwissenschaften, 1942, 12, 1115), уделив особое внимание вырождению атомной системы в рассматриваемом случае. Поляризация резонансного излучения в невырожденном случае при наложении внешнего электрического поля рассматривается ниже в настоящем обзоре.

общего случая завело бы нас слишком далеко; поэтому мы ограничимся тем, что перечислим лишь некоторые результаты, полученные с помощью метода фиктивных осцилляторов.

Сначала кратко рассмотрим, что происходит с парами ртути, когда интенсивность внешнего поля возрастает от нуля до величины (порядка 1 *гс*), при которой зеемановское расщепление превосходит естественную ширину резонансной линии. Из схемы $\Delta j = 1 \to 0$ на рис. 2 видно, что в этом случае имеются три перехода из возбужденных состояний, отличающихся различными ориентациями, в невырожденное основное состояние. Интенсивность всех трех переходов одинакова. Поскольку это означает, что «силы» π- и σ-осцилляторов одинаковы, последние можно «объединить» в один осциллятор. Такая модель соответствует уже упоминавшейся полной поляризации резонансного излучения в отсутствие внешнего поля и при линейно-поляризованном падающем излучении. Модель осцилляторов предсказывает также, что при круговой и эллиптической поляризации падающего излучения резонансное излучение поляризовано соответственно либо по кругу, либо по эллипсу. Это предсказание подтверждается экспериментом. В силу соотношения (89) и условия частот σ-компоненты сдвигаются на $+go_H$ и $-go_H$ по сравнению со своим первоначальным положением [o_H — ларморова частота — см. формулу (91), g — множитель расщепления возбужденного состояния], в то время как π-компонента остается на прежнем месте. Для линии ртути с $\lambda = 2536$ Å вычисленный из эксперимента множитель g равен $^3/_2$. Если теперь на пары ртути падает линейно-поляризованное излучение с $E \perp H$, а наблюдение производится в направлении, параллельном магнитному полю H, то при возрастании интенсивности внешнего поля обе σ-компоненты (с правой и левой круговой поляризацией) вследствие рассогласования частот и связанного с ним в силу соотношения (132) изменения их относительного вклада порождают рассеянное излучение, которое уже не сводится к линейным колебаниям в направлении, параллельном вектору E. Как показал впервые Элдридж [163], классическая модель изотропного осциллятора приводит к следующему выражению для степени поляризации при наблюдении в направлении, параллельном магнитному полю H:

$$\frac{J_{\parallel E} - J_{\perp E}}{J_{\parallel E} + J_{\perp E}} = \frac{1}{1 + \left(\dfrac{4\pi g o_H}{A}\right)^2}. \tag{136}$$

Здесь go_H — сдвиг σ-компоненты относительно ее положения при нулевом внешнем поле, а постоянная затухания осциллятора считается равной обратной величине среднего времени жизни A возбужденного состояния. Таким образом, при $H = 0$ и, следовательно, $o_H = 0$ справедливо равенство $J_{\perp E} = 0$ (полная поляризация); при $H = \infty$ и, следовательно, $o_H = \infty$,— равенство $J_{\perp E} = J_{\parallel E}$ (неполяризованное излучение). Следует заметить, что Элдридж при выводе этой формулы рассматривал свободно

[163] *J. A. Eldridge.* Phys. Rev., 1924, 24, 234.

затухающие колебания осциллятора; однако если падающее излучение в пределах естественной ширины резонансной линии характеризуется равномерным спектральным распределением энергии, то рассмотрение вынужденных колебаний с помощью формулы (132) приводит к тому же результату [164]. Кроме того, вследствие ларморовой прецессии положение главного сечения в плоскости, ортогональной магнитному полю H, претерпевает вращение. Направление этого вращения совпадает с направлением ларморовой прецессии, а угол поворота α, отсчитываемый от вектора E, удовлетворяет соотношению

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{4\pi (g o_H)}{A}. \quad (137)$$

Главное сечение определяется следующим образом. Представим себе, что вдоль каждого направления в плоскости, ортогональной магнитному полю H, мы измерили интенсивность соответствующей линейно-поляризованной компоненты. Главным сечением называют направление максимальной интенсивности этой компоненты. Разумеется, по мере возрастания деполяризации излучения точность определения главного сечения падает. Согласно формуле (137) при $o_H \gg A$ угол α равен 45°; однако практически достичь этого предела не удается.

Как показывает более подробный анализ, соотношение (137), определяющее поворот плоскости поляризации, в отличие от приведенной ранее формулы (136), теоретически остается в силе и в общем случае (например, выполняется для паров натрия), если одному значению квантового числа m невозбужденного состояния отвечают две σ-компоненты. Именно так обстоит дело в случае D_2-линии натрия. (Если же, как в случае D_1-линии натрия, каждому значению квантового числа m невозбужденного состояния отвечает лишь одна σ-компонента, то излучение, очевидно, неполяризовано.) При этом в формулу (137) надлежит подставлять значение множителя g, отвечающее возбужденному состоянию. Эффект вращения плоскости поляризации резонансного излучения под действием внешнего поля наблюдали Ханле [165] на ртути и Эллет [166] на натрии после того, как этот эффект, независимо от работы первого автора, был предсказан на основе теоретических соображений Элдриджем [167]. Формула (137) качественно согласуется с результатами измерений; однако для ее количественной проверки точность эксперимента недостаточно велика. Значение

---

[164] Приведенные нами экспериментальные данные заимствованы из цитированной работы Вуда и Эллета (см. прим. 161); однако наши формулы значительно отличаются от эмпирических формул этих авторов. Нельзя не упомянуть и об интересном эксперименте Ферми и Разетти (*E. Fermi*, *F. Rasetti*. Z. Phys., 1925, 33, 246), показавших, что в переменном магнитном поле, частота которого превосходит ларморову, деполяризующее действие внешнего поля исчезает. Результат Ферми и Разетти подтверждает правильность классической осцилляторной модели.

[165] *W. Hanle*. Z. Phys., 1924, 30, 93.

[166] *A. Ellet*. J. Opt. Soc. America, 1925, 10, 427.

[167] *J. A. Eldridge*. Phys Rev., 1924, 24, 234.

времени жизни $1/A$ возбужденного состояния, вычисленное из экспериментов по вращению плоскости поляризации, для ртути оказывается равным $\sim 10^{-7}$ *сек*; для возбужденного состояния, отвечающего D_2-линии натрия (и обозначаемого далее как $2p_2$-состояние; см. § 35), $1/A \sim 10^{-8}$ *сек*. Оба эти значения находятся в хорошем согласии со значениями времени жизни, полученными другими методами.

Бор[168] и сам Ханле, анализируя эти эксперименты с позиций квантовой теории, связывали вращение плоскости поляризации резонансного излучения в магнитном поле с постепенным прекращением квантования направлений, которое наступает вследствие конечной ширины состояний (ср. § 13) всякий раз, когда величина ларморовой прецессии становится меньше естественной ширины первоначальной линии. Против такого вывода возражают, указывая на то, что при наличии не только магнитного, но и электрического внешнего поля последнее явление может происходить и в тех случаях, когда квантование направления не вызывает никаких сомнений. Как показано в § 11, электрическое поле обладает тем свойством, что противоположным ориентациям, отличающимся знаком квантового числа m, во внешнем поле отвечает одно и то же значение энергии. Следовательно, в случае резонансной линии ртути возбужденные состояния с $m = +1$ и $m = -1$ отвечают одному значению энергии, а состояние с $m = 0$ — другому, в силу чего σ-компоненты с левой и правой круговой поляризацией обладают одной и той же частотой, отличной от частоты π-компоненты (штарковское расщепление). Таким образом, в нашей модели фиктивных осцилляторов сохраняется изотропия в плоскости, ортогональной направлению внешнего поля, в то время как собственная частота осциллятора в направлении, параллельном внешнему полю, отличается от собственной частоты осциллятора в отсутствие внешнего поля. Если падающее излучение линейно поляризовано, то при наложении внешнего электрического поля F происходит частичная деполяризация, если F составляет с электрическим вектором E падающего излучения угол, отличный от 0 и 90°, так как при этом возбуждаются как π-, так и σ-компоненты. Если же электрическое поле F ортогонально вектору E, то возбуждаются лишь σ-компоненты, и деполяризации не происходит, поскольку вследствие равенства частот σ-компонент с правой и левой круговой поляризацией ситуация по существу не отличается от той, которая наблюдалась в отсутствие внешнего поля. При надлежащем выборе электрического поля F штарковское расщепление π- и σ-компонент может быть сколь угодно велико, что позволяет говорить о хорошо разделенных возбужденных состояниях и квантовании направлений. При включении параллельно полю F магнитного поля H σ-компоненты с правой и левой круговой поляризацией разделяются, и при наблюдении в направлении, параллельном вектору H, все происходит так, как если бы поле F, вызы-

---

[168] *N. Bohr*. Naturwissenschaften, 1924, 12, 1115. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 542.— *Ред*.).

вающее квантование направлений в возбужденных состояниях, вообще отсутствовало [169].

Относительно степени поляризации резонансного излучения в более сложных случаях, например для натрия в отсутствие внешних полей, следует указать на важную теоретическую работу Гейзенберга [170]. По его мнению, степень поляризации резонансного излучения при действии линейно-поляризованного падающего излучения в отсутствие внешнего поля должна быть такой же, как в случае, когда внешнее поле параллельно электрическому вектору падающего излучения. При падающем излучении с круговой поляризацией в отсутствие внешнего поля степень поляризации резонансного излучения должна быть такой же, как в магнитном поле, ортогональной плоскости колебаний падающего излучения. Эти требования устойчивости, установленные Гейзенбергом по аналогии с классической теорией, можно вывести, опираясь на развитое выше представление резонансных явлений с помощью фиктивных осцилляторов. Действительно, в названных случаях в каждой ориентации невозбужденного атома поглощается лишь одна (π- или σ-) компонента, что исключает интерференцию различных компонент при нулевом внешнем поле. Таким образом, исходя из уже приводившихся данных, следует ожидать, что при линейно-поляризованном падающем излучении в случае D_1-линии будет наблюдаться нулевая, а в случае D_2-линии — 60%-ная поляризация На вопрос о том, вызвано ли имеющееся в последнем случае расхождение между теорией и наблюдениями влиянием вторичных возмущений, позволит ответить более точный эксперимент. Следует подчеркнуть, что ожидаемое уменьшение степени поляризации атомов с отличным от нуля значением квантового числа j в основном состоянии при частотах, не совпадающих с частотами линий поглощения, вызвано главным образом процессами рассеяния второго рода, связанными с изменением ориентации атомов. Соответствующее уменьшение степени поляризации рассеянного излучения для анизотропных атомов качественно предсказывает и классическая теория.

---

169 В опубликованной недавно работе (*W. Hanle.* Z. Phys., 1925, 35, 346) Ханле сообщил об эксперименте, который, вопреки обоснованным в нашей статье теоретическим предсказаниям, указывает на некогерентность σ-компонент при эффекте Штарка на линии $\lambda = 2536$ Å ртути. Сохранится ли предложенная Ханле интерпретация при более тщательном проведении эксперимента, пока не ясно.— *Прим. автора при корректуре.*

170 *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 31, 617.

II. ТЕОРИЯ СПЕКТРОВ АТОМОВ С ОДНИМ ЭЛЕКТРОНОМ

§ 19. Применение механики к задаче двух тел

Как было указано в § 1 предыдущего раздела при обсуждении эмпирических оснований для ядерной модели атома Резерфорда, мы должны предполагать, что нейтральный атом водорода содержит положительно заряженное ядро, вокруг которого движется один-единственный электрон, причем среднее расстояние от ядра до электрона велико по сравнению с размерами ядра. Поэтому мы кратко изложим прежде всего механику такого атома, предполагая, что для сил притяжения ядра и электрона справедлив закон Кулона и что классическим излучением можно пренебречь. Тогда проблема оказывается совершенно аналогичной задаче двух тел, хорошо известной из теории планетной системы.

Введем обозначения: E и M — заряд и масса ядра,— e и m — заряд и масса электрона, и будем описывать их положение радиус-векторами $\mathfrak{r}_1$ и $\mathfrak{r}_2$, проведенными из центра тяжести к ядру или электрону. В соответствии с определением центра тяжести

$$M\mathfrak{r}_1 + m\mathfrak{r}_2 = 0$$

эти радиус-векторы можно выразить через радиус-вектор относительного движения, проведенный от ядра к электрону,

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1,$$

по формулам:

$$\mathfrak{r}_1 = -\frac{m}{m+M}\mathfrak{r}, \qquad \mathfrak{r}_2 = \frac{M}{m+M}\mathfrak{r}.$$

Далее, кинетическая энергия системы выражается через относительную скорость ядра и электрона $\dot{\mathfrak{r}} = \mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1$ ($\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{r}}$, $\mathfrak{v}_1 = \dot{\mathfrak{r}}_1$, $\mathfrak{v}_2 = \dot{\mathfrak{r}}_2$) следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = \frac{M}{2}\mathfrak{v}_1^2 + \frac{m}{2}\mathfrak{v}_2^2 = \frac{\mu}{2}\mathfrak{v}^2.$$

Здесь μ — приведенная масса, определяемая по формуле

$$\mu = \frac{mM}{m+M}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}. \tag{1}$$

Если M намного больше m, как в случае ядерной модели атома, то μ почти совпадает с m.

Так как силы между ядром и электроном направлены по прямой, соединяющей эти две частицы, момент импульса системы постоянен:

$$M[\mathfrak{r}_1\mathfrak{v}_1] + m[\mathfrak{r}_2\mathfrak{v}_2] \equiv \mu[\mathfrak{r}\mathfrak{v}] = \mathfrak{P}.$$

Из того, что вектор $\mathfrak{r}$ направлен перпендикулярно фиксированному направлению $\mathfrak{P}$, непосредственно следует, что траектория частицы плоская, причем вектор $\mathfrak{P}$ направлен по нормали к траектории.

Будем теперь описывать траекторию относительного движения ядра и электрона полярными координатами r, φ в плоскости траектории, отсчитывая φ в направлении положительного обхода вокруг вектора $\mathfrak{P}$. Если мы возьмем теперь абсолютное значение обеих частей векторного уравнения, выражающего закон сохранения момента импульса, то получим

$$\mu r^2 \dot{\varphi} = P. \tag{2}$$

Так как в случае кулоновского притяжения потенциальная энергия взаимодействия ядра с электроном имеет вид

$$E_{\text{пот}} = -\frac{eE}{r},$$

то из закона сохранения энергии получается соотношение

$$\frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{eE}{r} = W. \tag{3}$$

Энергия W здесь отсчитывается так, чтобы она была равна нулю для бесконечно удаленных частиц, покоящихся относительно друг друга.

Чтобы определить форму траектории, мы исключим из соотношения, выражающего закон сохранения энергии, угловую скорость $\dot{\varphi}$ с помощью закона сохранения момента импульса (2) и, кроме того, введем вместо времени в качестве независимой переменной угол φ по формуле $\dot{r} = \frac{dr}{d\varphi}\dot{\varphi} = \frac{dr}{d\varphi}\frac{P}{\mu r^2}$. В результате получим

$$\frac{1}{r^4}\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 = \frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2} \tag{4}$$

Вводя в качестве переменной обратный радиус $\rho = 1/r$, придадим этому уравнению вид

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2}\rho - \rho^2. \tag{4'}$$

Дифференцируя это уравнение по φ и сокращая на $d\rho/d\varphi$, получаем далее

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} = \frac{eE\mu}{P^2} - \rho.$$

Отсюда прямым интегрированием находим

$$\rho = \frac{eE\mu}{P^2} = C\cos(\varphi - \varphi_0).$$

Это — не что иное, как уравнение конического сечения с фокусом в начале координат, т. е. в ядре (первый закон Кеплера). Если мы будем отсчитывать φ от перигелия (минимум r, максимум ρ), то $\varphi_0 = 0$ и постоянная C будет

положительной. В этой точке орбиты $d\rho/d\varphi$ обращается в нуль. Если же энергия W была бы положительной, то производная $d\rho/d\varphi$ не обращалась бы в нуль ни при каком втором положительном значении r, так как в соответствии с уравнением (4′) произведение обоих корней уравнения $(d\rho/d\varphi)^2 = 0$ равно $-2W\mu/P^2$. Таким образом, в этом случае коническое сечение представляет собой гиперболу. При $W = 0$ получается парабола. Нам же здесь надо рассмотреть только случай эллипса, когда $W < 0$.

В этом случае напишем

$$\rho = \frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{p}, \tag{5}$$

где ε — численный эксцентриситет, а

$$p = a(1 - \varepsilon^2) \tag{6}$$

— так называемый параметр (значение r для $\varphi = 0$, т. е. половина кратчайшей хорды, проходящей через фокус) и a — большая полуось эллипса. В соответствии с этим имеем:

$$\rho_{\min} = \frac{1}{r_{\max}} = \frac{1}{a(1+\varepsilon)},$$

$$\rho_{\max} = \frac{1}{r_{\min}} = \frac{1}{a(1-\varepsilon)}.$$

С другой стороны, поскольку в соответствии с уравнением (4′) $\rho_{\min}$ и $\rho_{\max}$ являются двумя корнями уравнения

$$\frac{2W\mu}{P^2} + \frac{2eE\mu}{P^2}\rho - \rho^2 = 0,$$

должны также выполняться равенства:

$$\rho_{\min} + \rho_{\max} = \frac{2eE\mu}{P^2},$$

$$\rho_{\min}\rho_{\max} = -\frac{2W\mu}{P^2}.$$

Сравнивая, отсюда получаем:

$$P^2 = eE\mu p = eE\mu a(1 - \varepsilon^2), \tag{7}$$

$$W = -\frac{eE}{2a}. \tag{8}$$

Так как орбита всегда должна быть замкнутой, если только она вообще остается в конечной области, система является вырожденной и простой периодической. Описанная здесь орбита имеет общепринятое название кеплерова эллипса, так как она впервые была открыта Кеплером для планетной системы. При заданном значении энергии W момент импульса P в соответствии с формулами (7) и (8) не может быть больше $eE\sqrt{\mu - 2W}$. Если

достигается это максимальное значение, то $\varepsilon = 0$, и мы получаем частный случай *круговой орбиты*, для которой радиус r остается постоянным.

Теперь мы должны еще определить круговую частоту обращения ω. С этой целью рассмотрим закон сохранения импульса (2), который называется также законом площадей, потому что $^1/_2\, r^2\dot{\varphi}$ есть площадь, выметаемая радиус-вектором в единицу времени. В постоянстве этой площади и заключается содержание *второго закона Кеплера*. Интеграл уравнения (2) по целому периоду обращения связывает площадь кеплерова эллипса

$$F = a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}\pi$$

с частотой обращения (обратным периодом обращения) ω, так как должно выполняться очевидное равенство $^1/_2\, r^2\dot{\varphi} = F\omega$. В соответствии с формулой (2) это дает

$$\mu\omega 2a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}\pi = P.$$

Отсюда по формуле (7) находим

$$\omega^2 a^3 = \frac{eE}{4\pi^2\mu}. \tag{9}$$

Квадраты периодов обращения пропорциональны кубам больших полуосей (*третий закон Кеплера*). Исключая a из уравнений (8) и (9), получаем соотношение, связывающее энергию W с частотой обращения ω:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\,|W|^3}{\pi^2 e^2 E^2\mu}}. \tag{10}$$

Полную картину движения во времени получим, введя так называемую «эксцентрическую аномалию» u (в противоположность «истинной аномалии» φ). Для этого будем поступать так. Поскольку расстояние между фокусом и центром равно $a\varepsilon$, уравнение эллипса в декартовых координатах

$$X = r\cos\varphi, \qquad Y = r\sin\varphi$$

можно также написать в виде

$$\frac{(X+a\varepsilon)^2}{a^2} + \frac{Y^2}{a^2(1-\varepsilon^2)} = 1.$$

Естественно теперь ввести вспомогательный угол u по формулам:

$$\begin{aligned} X &= a(\cos u - \varepsilon), \\ Y &= a\sqrt{1-\varepsilon^2}\sin u. \end{aligned} \tag{11}$$

Этот угол u выражает только что упомянутую эксцентрическую аномалию. Так же как и φ, он изменяется от 0 до 2π при каждом обороте по орбите. Для радиус-вектора $r = \sqrt{X^2+Y^2}$ из формул (11) имеем

$$r = a(1 - \varepsilon\cos u). \tag{12}$$

Самое главное теперь состоит в том, что время t также можно выразить через u в явной форме. Действительно,

$$r^2\dot{\varphi} = (X\dot{Y} - Y\dot{X}) = a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}\,(1-\varepsilon\cos u)\,\dot{u},$$

и поэтому вследствие постоянства этой величины

$$2\pi\omega\,(t-t_0) = u - \varepsilon\sin u. \tag{13}$$

Множитель $2\,\pi\omega$ в левой части получается потому, что разность значений $2\,\pi\omega t$ для $u = 2\,\pi$ и $u = 0$ равна, очевидно, $2\,\pi$. Уравнение (13) называется уравнением Кеплера. Вместе с формулами (11) оно дает параметрическое представление кеплерова движения. Дифференцируя уравнение (13) по времени, получаем

$$2\pi\omega\frac{dt}{du} = 1 - \varepsilon\cos u = \frac{a}{r}. \tag{13'}$$

Как уравнение (2), так и уравнение (13) можно применять для вычисления средней по периоду обращения величины заданной функции $f\,(x,\,y)$ относительных координат электрона и ядра. Именно, из уравнения (2) следует

$$\bar{f} = \frac{\int\limits_0^{2\pi} f r^2\,d\varphi}{\int\limits_0^{2\pi} r^2\,d\varphi} = \frac{\int\limits_0^{2\pi} f r^2\,d\varphi}{2\pi a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}}, \tag{14}$$

причем вместо r надо подставлять выражение (5), тогда как из уравнения (13) имеем [1]

$$\bar{f} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} f\,(1-\varepsilon\cos u)\,du. \tag{15}$$

Из последнего уравнения в соответствии с формулами (11), в частности, получается

$$\overline{X} = \frac{a}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} f\,(\cos u - \varepsilon)\,(1-\varepsilon\cos u)\,du = -\frac{3}{2}\,a\varepsilon. \tag{16}$$

Этот результат определяет положение электрического центра кеплерова эллипса; этот центр, следовательно, делит пополам отрезок, соединяющий центр со вторым фокусом. Далее, для среднего значения $1/r$ из формулы

[1] Большое количество необходимых для практики средних значений по кеплерову движению вычислено в книге: *М. Born.* Vorlesungen über Atommechanik. Berlin, 1925, § 22.

(13′) просто находим

$$\frac{\overline{1}}{r} = \frac{1}{a}. \tag{17}$$

Поскольку

$$E_{\text{пот}} = -\frac{eE}{r},$$

с учетом формулы (8) получаем

$$\bar{E}_{\text{пот}} = 2\,W \tag{18$_1$}$$

и вследствие равенства $E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = W$ также

$$\bar{E}_{\text{кин}} = -\,W, \tag{18$_2$}$$

$$2\,\bar{E}_{\text{кин}} = -\,\bar{E}_{\text{пот}}. \tag{18$_3$}$$

Это последнее соотношение, которое можно вывести также из теоремы вириала, оказывается справедливым и при более общей предпосылке, когда имеется произвольное число частиц с любыми значениями заряда и массы, взаимодействующих по закону Кулона. При этом предполагается только, что траектории частиц всегда остаются в конечной области. Доказательство мы наметим здесь только вкратце [2]. Будем исходить из уравнений механики

$$m_i \frac{d^2\mathfrak{r}_i}{dt^2} = \mathfrak{K}_i,$$

где $\mathfrak{r}_i$ — радиус-вектор i-й частицы (отсчитываемый от некоторого фиксированного начала координат), а $\mathfrak{K}_i$ — полная сила, действующая на эту частицу. Теперь мы воспользуемся тем, что так называемый вириал, т. е. сумма $\sum\limits_i (\mathfrak{K}_i\mathfrak{r}_i)$, в случае кулоновских сил совпадает с потенциальной энергией при условии, что за нуль взята потенциальная энергия частиц при бесконечно большом расстоянии между ними:

$$\sum_i (\mathfrak{r}_i\mathfrak{K}_i) = E_{\text{пот}}.$$

Это получается из простого геометрического рассмотрения. Образуя соответствующую сумму также в левой части уравнения движения и учитывая, что

$$\sum_i m_i\mathfrak{r}_i \frac{d^2\mathfrak{r}_i}{dt^2} = \sum_i m_i \frac{d}{dt}\left(\mathfrak{r}_i \frac{d\mathfrak{r}_i}{dt}\right) - \sum_i m_i \left(\frac{d\mathfrak{r}_i}{dt}\right)^2,$$

[2] Ср. *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., Anh. N 5. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.— *Ред.*).

получаем

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_i m_i \mathfrak{r}_i \frac{d\mathfrak{r}_i}{dt}\right) - 2E_{\text{кин}} = E_{\text{пот}}.$$

Поскольку при усреднении первый член, как производная по времени, дает нуль, отсюда непосредственно следует доказываемое соотношение (18).

Наконец, упомянем еще, что из параметрического представления движения (11), (12) и (13) нетрудно получить также фурье-представление для радиус-вектора и координат как функций времени. Именно, для этого выразим их через функции Бесселя [3]. Введя угловую координату

$$w = 2\pi\omega(t - t_0), \tag{19}$$

мы можем написать:

$$\frac{r}{a} = 1 + \frac{\varepsilon^2}{2} + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\tau}\left[J_\tau(\tau\varepsilon) - J_{\tau-1}(\tau\varepsilon)\right]\cos 2\pi\tau w, \tag{20$_1$}$$

$$\frac{X}{a} = -\frac{3}{2}\varepsilon + \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau}\left[J_{\tau-1}(\tau\varepsilon) - J_{\tau+1}(\tau\varepsilon)\right]\cos 2\pi\tau w, \tag{20$_2$}$$

$$\frac{Y}{a} = \sqrt{1-\varepsilon^2}\sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{\tau}\left[J_{\tau-1}(\tau\varepsilon) + J_{\tau+1}(\tau\varepsilon)\right]\sin 2\pi\tau w. \tag{20$_3$}$$

Здесь $J_\tau(x)$ — функция Бесселя порядка τ от аргумента x, определенная равенством

$$J_\tau(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(\tau u - x\sin u)\,du.$$

§ 20. Применение квантовой теории к атому с ядром. Элементарная теория водородоподобных спектров

Как впервые открыл Бальмер [4], частоты спектральных линий водорода подчиняются чрезвычайно простым законам, и притом с точностью, едва ли достижимой в каком-либо другом разделе физики. Бальмер нашел для этих частот простую формулу

$$\nu = R\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right), \tag{21}$$

где n' и n'' — простые числа, а R — универсальная постоянная. Так как существование этой постоянной впервые доказал на большом числе спект-

[3] Ср., например, *В. С. L. Charlier*. Mechanik des Himmels. Leipzig, 1902, Bd. 1. Abschn. 4; *M. Born*. Vorlesungen über Atommechanik, S. 169.

[4] *J. J. Balmer*. Ann. Phys., 1885, 25, 80.

ров Ридберг, теперь она носит название постоянной Ридберга. Мы написали формулу Бальмера уже в современном виде и оставили также неопределенными числа n' и n''. Бальмеру была известна только серия, соответствующая значениям $n''=2$, $n'=3, 4, 5, \ldots$; позднее Лайман [5] открыл ультрафиолетовую серию $n''=1$, $n'=2, 3, 4, \ldots$, а Пашен [6] нашел линии с $n''=3$, $n'=4$ и 5, после того как они были предсказаны Ритцем на основании его комбинационного принципа. Дальнейшие линии этой серии, а также две первых линии следующей серии $n''=4$, $n'=5$ и 6 недавно были обнаружены Брэккетом [7]. Из формулы следует, что линии серии, соответствующей фиксированному n'' и переменному n', сгущаются вблизи границы серии $\nu = R/n''^2$.

Долгое время пытались найти естественное объяснение формулы Бальмера на основе представлений классической электродинамики, но это оказалось невозможным. И только Бор сумел это сделать в 1913 г., применив квантовую теорию к ядерной модели атома Резерфорда, особенно простой в частном случае нейтрального атома водорода, где вокруг положительного ядра обращается один-единственный отрицательный электрон [8]. Применяя к формуле (21) для частот колебаний иона водорода квантовое условие Бора

$$h\nu = E' - E'', \tag{I}$$

в соответствии с общими соображениями § 1 получаем следующие значения энергии стационарных состояний атома водорода:

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}. \tag{22}$$

Эти значения энергии отсчитываются от нулевого состояния, в котором электрон полностью оторван от атома. Состояние с $n=1$ обладает наименьшей энергией и потому является нормальным состоянием атома водорода. Линии, принадлежащие одной серии, испускаются при переходах в одно и то же конечное состояние; для серии Лаймана — это нормальное состояние с $n=1$, для серии Бальмера — ближайшее возбужденное состояние с $n=2$ и т. д. Состояния с $n=1, 2, \ldots$ называют также «одноквантовыми», «двухквантовыми», . . . , «n-квантовыми».

Как показал Бор [9], теоретическое выражение для постоянной Ридберга можно вывести и без дополнительных предположений о свойствах этих состояний, просто применяя принцип соответствия к случаю больших

---

5 *Th. Lyman.* Astrophys. J., 1906, 23, 181; 1916, 43, 89; ср. также *R. A. Millikan.* Astrophys. J., 1920, **52**, 47, 286; 1921, **53**, 150.

6 *F. Paschen.* Ann. Phys., 1908, 27, 537.

7 *F. S. Brackett.* Astrophys. J., 1922, 56, 154.

8 *N. Bohr.* Philos. Mag., 1913, 26, 1, 476, 857. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., «Наука», 1970, стр. 84.— *Ред.*).

9 *N. Bohr.* Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 1 Aufsatz. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 152.— *Ред.*); Q. d. L., Teil II, § 1.

квантовых чисел. Действительно, если числа n' и n'' велики по сравнению с $n' - n''$, мы получаем из формулы (21), делая подстановку $\tau = n' - n''$:

$$\nu = R(n' - n'') \frac{n' + n''}{n'^2 n''^2} \backsim \tau \frac{2R}{n^3}. \qquad (21')$$

С другой стороны, согласно классической электродинамике, излучаемые частоты равны частоте обращения электрона по его кеплеровой орбите или кратны этой частоте, если речь идет о высших гармониках:

$$\nu_{\text{кл}} = \tau\omega.$$

Теперь мы потребуем еще, чтобы классическое соотношение (10) между энергией и частотой основного колебания ω в предельном случае больших квантовых чисел было также справедливо для квантовотеоретических частот. Тогда, с одной стороны, из формулы (10) мы получаем классическое соотношение

$$\frac{|W|^3}{\omega^2} = \frac{1}{2} \pi^2 e^2 E^2 \mu.$$

С другой стороны, из формул (21′) и (22) имеем для $\tau = 1$ и больших n квантовое соотношение

$$\frac{|W|^3}{\nu^2} = \frac{1}{2} Rh^3.$$

Таким образом, значение n сюда не входит, и, учитывая, что в случае атома водорода $E = e$, имеем выражение

$$R_{\text{H}} = \frac{2\pi^2 e^4 \mu_{\text{H}}}{h^3}. \qquad (22')$$

Индекс Н указывает на то, что здесь содержится зависимость от частного случая водорода и притом в виде приведенной массы, определенной формулой (1):

$$\mu_{\text{H}} = \frac{m_0 M_{\text{H}}}{m_0 + M_{\text{H}}},$$

где m_0 — масса электрона, M_{H} — масса ядра водорода. Для бесконечно тяжелого ядра получаем универсальную постоянную

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3}, \qquad (23)$$

а для ядра с массой M — постоянную, вследствие малости отношения m_0/M лишь незначительно отличающуюся от R_∞:

$$R_M = R \frac{1}{1 + m_0/M}. \qquad (24)$$

Это небольшое отличие можно объяснить движением ядра [10].

[10] Это движение ядра было впервые учтено и применено для объяснения данных опыта Бором [*N. Bohr.* Nature, 1913, 92, 231; Abhandlungen über Atombau, Abh. II. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 149.— *Ред.*)].

Первое предсказание теории Бора было сделано немедленно для спектра ионизированного гелия. В периодической системе элементов гелий следует за водородом и в нейтральном состоянии содержит два электрона. Однократно ионизированный гелий поэтому полностью аналогичен атому водорода, отличаясь только вдвое бо́льшим зарядом ядра. Совершенно таким же образом, как выше, мы получаем, что значения энергии стационарных состояний здесь должны определяться формулой

$$E_n = -\frac{4R_{\mathrm{He}}\hbar}{n^2}, \tag{25}$$

а частоты излучаемых линий — соотношением

$$\nu = 4R_{\mathrm{He}}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right). \tag{26}$$

Как показано выше, в классическое выражение $|W|^3/\omega^2$, т. е. числитель формулы (25), в общем случае вместо e^4 входит e^2E^2. Поэтому в общем случае для $E = Ze$ (Z — атомный номер элемента) имеем:

$$E_n = -Z^2\frac{Rh}{n^2}, \qquad \nu = Z^2R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2}\right). \tag{27}$$

Это теоретическое предсказание блестяще оправдалось. Еще раньше, отчасти из спектров звезд, были известны серии линий, представляемые формулами:

$$\nu = R\left[\frac{1}{(3/2)^2} - \frac{1}{\bar{n}^2}\right], \qquad \bar{n} = 2, 3, 4, \ldots,$$

$$\nu = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\bar{n}^2}\right], \qquad \bar{n} = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \ldots$$

Эти серии ошибочно приписывались водороду. Однако Бор объяснил, что это — линии ионизированного гелия, изображаемые формулами:

$$\nu = 4R\left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n'^2}\right], \qquad n' = 4, 6, 8, \ldots,$$

$$\nu = 4R\left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2}\right], \qquad n' = 5, 7, 9, \ldots$$

Эти последние линии очень близки к линиям Бальмера. Их отклонение от линий Бальмера обусловливается лишь незначительным различием постоянных Ридберга для H и He вследствие движения ядра в соответствии с формулами:

$$R_{\mathrm{He}} = R\frac{1}{1 + m_0/M_{\mathrm{He}}}, \qquad R_{\mathrm{H}} = R\frac{1}{1 + m_0/M_{\mathrm{H}}}. \tag{24'}$$

Это предсказание действительно сумели точно подтвердить экспериментально Фаулер [11] и Пашен [12], наблюдавшие в чистом гелии как первона-

[11] *A. Fowler.* Trans. Roy. Soc. London, 1914, A214, 225.
[12] *F. Paschen.* Ann. Phys., 1916, 50, 901.

чальные, так и теоретически предсказанные линии. Сверх того, оказалось, что наблюдаемые значения постоянных Ридберга $R_{\rm H}$ и $R_{\rm He}$ также полностью совпадают с теоретическими. В свою очередь в наше время эти очень хорошо известные значения

$$R_{\rm H} = 109677{,}69 \pm 0{,}06, \qquad R_{\rm He} = 109722{,}144 \pm 0{,}04$$

вместе с полученным Милликеном значением заряда электрона

$$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$$

применяют для того, чтобы с помощью формул Бора вычислить из них значения универсальных постоянных e/m_0 и h. Таким образом, имеем $e/m_0 = 1{,}769 \cdot 10^{-7}$ электромагн. ед., $h = 6{,}545 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек*. Далее получается

$$R_\infty = 109737{,}11 \pm 0{,}06.$$

Значения постоянной Ридберга приведены здесь в шкале волновых чисел и измеряются в *см*$^{-1}$; при переходе к частотам (*сек*$^{-1}$) их следует умножить на скорость света $c = 3 \cdot 10^{10}$ *см·сек*$^{-1}$.

Аналогичный спектр с $Z = 3$ (с девятикратной постоянной Ридберга) должен испускать двукратно ионизированный литий (Li^{2+}). Пока он еще не обнаружен. Обобщение результатов на спектры ионов более тяжелых элементов (искровые спектры), а также подтверждение общей формулы (27) основополагающими результатами Мозли, касающимися рентгеновских спектров, мы еще будем рассматривать в дальнейшем.

Для теоретического обоснования точной пропорциональности $1/n^2$ значений энергии стационарных состояний водородоподобного атома пока нет иного пути, чем применение к движению в стационарном состоянии атома обычной механики и формальных квантовых условий. Последние мы будем использовать здесь вместе с Бором в форме, справедливой для строго периодических систем [уравнение (46), § 6]:

$$J = \frac{2\bar{E}_{\text{кин}}}{\omega} = nh. \tag{28}$$

Из механики мы возьмем еще соотношение

$$\bar{E}_{\text{кин}} = -W \tag{18_2}$$

и формулу (10), связывающую ω и W. Отсюда теперь следует

$$W = -\frac{1}{2} J\omega = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2 \mu}{J^2}. \tag{29}$$

При $J = nh$ это вместе с соотношением (22) действительно приводит к согласию с формулой (27). Далее, для полуоси a тех механических орбит, классическое значение энергии которых равно энергии (27) «n-квантового» состояния атома, находим по формуле (8):

$$a_n = a_1 \frac{n^2}{Z}, \qquad a_1 = \frac{e^2}{2Rh} = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m_0}. \tag{30}$$

(Вводя здесь m_0 вместо μ, мы, собственно, имеем в виду полуось эллипса, описываемого электроном вокруг центра тяжести.) Для нормального состояния атома водорода $n = 1$, $Z = 1$ получаем численное значение

$$a_1 = 0{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

что по порядку величины согласуется с размерами атома, определенными из кинетической теории газов.

В соответствии с представлениями Бора, которым мы здесь следуем, эксцентриситет орбиты для стационарных состояний в простой теории серии Бальмера не определяется квантовыми условиями, так как мы имеем дело с вырожденной системой. При этом внешние поля влияют на эксцентриситет гораздо сильнее, чем на энергию и ширину линий Бальмера. Далее, согласно принципу соответствия, неограниченная способность к комбинированию термов в спектре водорода обусловлена появлением всех высших гармоник в общем случае кеплерова движения [ср. уравнения (20)].

§ 21. Теория релятивистской тонкой структуры

Проблема учета эффектов, возникающих в квантовой теории вследствие релятивистской зависимости массы электрона от скорости, значение которой для объяснения тонкой структуры линий спектра водорода подчеркивалось уже Бором [13], была впервые решена в 1915 г. в известной работе А. Зоммерфельда [14]. Так как эта зависимость массы электрона от скорости, как будет показано ниже, приводит к медленной прецессии кеплеровой орбиты в атоме водорода, мы имеем здесь не строго периодическую систему, а систему, совершающую центральное движение общего типа. Поэтому данная проблема, как уже говорилось в § 6, стимулировала построение общей квантовой теории периодических систем. В частности, развитая Зоммерфельдом теория релятивистской тонкой структуры основывается на сформулированных им условиях, определяющих стационарные состояния при центральном движении в соответствии с условиями (50):

$$\oint p_r dr = n_r h, \qquad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = kh. \tag{31}$$

Здесь p_r и p_φ — радиальный и азимутальный импульсы обращающейся частицы, так что с учетом релятивистского изменения массы имеем:

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\varphi = mr^2\dot{\varphi},$$

[13] *N. Bohr.* Nature, 1915, 95, 6; Abhandlungen über Atombau, Abh. VIII. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 191.— *Ред.*). Здесь имеется интересное замечание, что механическая частота вращения перигелия орбиты по порядку величины совпадает с расщеплением водородной линии H_α. Однако здесь Бор не рассматривал определения эксцентриситета эллипса на основе квантовой теории.

[14] *A. Sommerfeld.* München. Ber., 1915, S. 425, 459; 1916, S. 131; Ann. Phys., 1916, 51, 1.

где

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Величина p_φ тождественно совпадает с моментом импульса P, о котором говорилось в предыдущем параграфе. В то время как первое из уравнений (31) следует интегрировать в пределах от одного перигелия (минимального значения r) до следующего, во втором условии (31) интеграл берется в пределах одного обхода по азимуту φ.

Как было показано в «Handbuch der Physik», Bd. 5, для канонически-сопряженных пар переменных (p_r, r) и (p_φ, φ) справедливы уравнения движения в общей канонической форме:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \qquad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k},$$

где H означает полную энергию $E_k + E_p$ как функцию p и q. При этом следует подставлять

$$E_k = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right)$$

или, учитывая равенство

$$\frac{1}{m_0^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) = \frac{v^2}{1 - v^2/c^2},$$

$$E_k = m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right)} - 1 \right].$$

Далее, как и в предыдущем параграфе, имеем

$$E_p = -\frac{eE}{r} = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Из уравнения движения $\dot{p}_\varphi = -\partial H/\partial\varphi$ следует, очевидно, что момент импульса сохраняется во времени, и мы опять введем для него обозначение P. Как и в предыдущем параграфе, кроме закона сохранения импульса, для рассмотрения движения можно использовать также закон сохранения энергии

$$m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right)} - 1 \right] - \frac{Ze^2}{r} = W. \tag{32}$$

Это соотношение можно также написать в виде

$$\frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) = \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} + \frac{Ze^2}{r} \frac{1}{m_0 c^2} \right)^2 - 1,$$

или

$$p_r^2 = 2m_0 \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{P^2}{r^2} + \frac{1}{c^2} \left(W + \frac{Ze^2}{r} \right)^2. \tag{33}$$

Правая часть этого равенства отличается от соответствующего нерелятивистского выражения только последним членом.

Для определения формы орбиты будем поступать совершенно так же, как в предыдущем разделе, вводя с помощью закона сохранения момента импульса новую независимую переменную φ. В самом деле, деля соотношение (33) на P^2, применяя равенство $\frac{p_r}{P} = \frac{1}{r^2}\frac{m\dot{r}}{m\dot{\varphi}} = \frac{1}{r^2}\frac{dr}{d\varphi}$ и вводя опять обратный радиус $\rho = 1/r$, получаем

$$\left(\frac{d\rho}{d\varphi}\right)^2 = \frac{m_0 W}{P^2}\left(2 + \frac{W}{m_0 c^2}\right) + 2\frac{Ze^2 m_0}{P^2}\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)\rho - \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{c^2 P^2}\right)\rho^2. \quad (34)$$

Дальнейшее рассмотрение корней уравнения $d\rho/d\varphi = 0$ показывает, что если коэффициент в последнем члене положителен, то орбита представляет собой спираль, витки которой сгущаются при приближении к ядру [15]. Поэтому будем предполагать, что

$$P > \frac{Ze^2}{c}, \quad (35)$$

и введем сокращенное обозначение

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{Z^2 e^4}{c^2 P^2}}. \quad (36)$$

Дифференцируя соотношение (34) по φ, получаем дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d^2\rho}{d\varphi^2} = C_1 - \gamma^2 \rho,$$

из которого следует

$$\rho = C_1 + C_2 \cos\gamma(\varphi - \varphi_0).$$

Множитель γ в аргументе косинуса вызывает смещение перигелия при каждом обороте, причем азимутальное расстояние между двумя последовательными положениями перигелия будет уже не 2π, а $2\pi/\gamma$ ($>2\pi$). Таким образом, *орбита уже не является замкнутой, а с равномерной плотностью заполняет круговое кольцо.*

Отсчитывая φ опять от положения перигелия и вводя переменную ψ по формуле

$$\psi = \gamma\varphi, \quad (37)$$

мы можем все же написать снова

$$\rho = \frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon\cos\varphi}{a(1 - \varepsilon^2)}. \quad (38)$$

---

[15] Ср. *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1916, 51, 1; Atombau und Spektrallinien, 9 Kap., § 7. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*).

Введем в системе координат, совершающей прецессию с соответственно выбранной мгновенной угловой скоростью, декартовы координаты:

$$X = r\cos\psi, \quad Y = r\sin\psi.$$

В этой системе орбита также будет эллиптической. Поэтому можно опять ввести угол u по формулам:

$$X = r\cos\psi = a(\cos u - \varepsilon),$$
$$Y = r\sin\psi = a\sqrt{1-\varepsilon^2}\sin u,$$
$$r = a(1-\varepsilon\cos u).$$

Далее, учитывая равенства

$$r^2 d\psi = XdY - YdX = a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}(1-\varepsilon\cos u),$$
$$rd\psi = a\sqrt{1-\varepsilon^2}\,du,$$

получаем соотношение

$$\oint rd\psi = 2\pi a\sqrt{1-\varepsilon^2}, \tag{39}$$

в котором интегрирование производится от $u = 0$ до 2π и которое мы используем позднее.

Связь a и ε с W и P можно получить совершенно аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе путем сравнения $\rho_{\min} + \rho_{\max}$ и $\rho_{\min}\,\rho_{\max}$ с соответствующими коэффициентами уравнения $(d\rho/d\varphi)^2 = 0$, вытекающего из соотношения (34). Мы получаем:

$$\frac{1}{a(1-\varepsilon^2)} = \frac{ze^2 m_0}{\gamma^2 P^2}\left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right), \tag{40}$$

$$\frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)} = -\frac{m_0 W}{\gamma^2 P^2}\left(2 + \frac{W}{m_0c^2}\right) = \frac{m_0c^2}{\gamma^2 P^2}\left[1 - \left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right)^2\right]. \tag{41}$$

Исключая a путем деления второго уравнения на квадрат первого и применяя обозначение (36), получаем соотношение, которое потребуется нам в дальнейшем:

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{\gamma^2}{1-\gamma^2}\left[\frac{1}{\left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right)^2} - 1\right]. \tag{42}$$

Теперь необходимо применить оба квантовых условия (31). Для первого условия нам требуется выражение для p_r. Но из соотношений (33) и (34) следует, что справедливо равенство [для этого нужно только рассмотреть коэффициент при $\rho^2 = 1/r^2$ в формуле (33)]:

$$p_r^2 = \gamma^2 P^2 (\rho - \rho_{\min})(\rho_{\max} - \rho).$$

Отсюда, подставляя формулу (38), легко получаем

$$p_r = \gamma P \frac{\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)}\sin\psi. \tag{43}$$

Таким образом, находим

$$\oint p_r\,dr = -\oint r\,dp_r = -\gamma P \int_0^{2\pi} r\,\frac{\varepsilon\cos\psi}{a(1-\varepsilon^2)}\,d\psi.$$

Но в соответствии с формулой (38) имеем

$$\frac{\varepsilon\cos\psi}{a(1-\varepsilon^2)} = \frac{1}{r} - \frac{1}{a(1-\varepsilon^2)},$$

так что получаем

$$\oint p_r\,dr = \gamma P\left[\frac{1}{a(1-\varepsilon^2)}\int_0^{2\pi} r\,d\psi - \int_0^{2\pi} d\psi\right],$$

или, подставляя соотношение (39),

$$\oint p_r dr = 2\pi\gamma P\left[\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1\right] = n_r h. \tag{44}$$

Из второго квантового условия определяем

$$2\pi P = kh. \tag{45}$$

Далее, вводя универсальную безразмерную постоянную

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}, \tag{46}$$

имеем

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^4}{k^2}}. \tag{47}$$

Вводя эти безразмерные постоянные в формулы (44) и (45), после простых преобразований получаем:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n_r}{\sqrt{k^2-\alpha^2 Z^4}}, \tag{48}$$

$$1-\varepsilon^2 = \frac{k^2-\alpha^2 Z^4}{(n_r+\sqrt{k^2-\alpha^2 Z^4})^2}. \tag{49}$$

Наконец, подставляя формулы (47) и (49) в соотношение (42), находим окончательный результат для энергии $W = E_{n,k}$ стационарного состояния

$$1 + \frac{E_{n,k}}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^4}{(n_r + \sqrt{k^2-\alpha^2 Z^4})^2}\right]^{-1/2}. \tag{50}$$

Численное значение α составляет:

$$\alpha = 7{,}290\cdot 10^{-3},\quad \alpha^2 = 5{,}315\cdot 10^{-5}.$$

Для наглядности заметим, что (в первом приближении) постоянная α равна величине v/c для одноквантовой круговой орбиты (см. ниже). Замк-

нутое выражение (50) вследствие малости α необходимо применять только для больших значений Z, когда, например в рентгеновских спектрах, величина αZ^2 оказывается сравнимой с единицей. Для малых Z и в особенности для спектров водорода ($Z = 1$) и гелия ($Z = 2$) можно удовлетвориться первыми членами разложения правой части выражения (50) в ряд по степеням $\alpha^2 Z^4$. Учитывая, что вследствие равенств (23) и (46) справедливо соотношение

$$\alpha^2 = \frac{2Rh}{m_0 c^2} \tag{51}$$

и полагая

$$n = n_r + k, \tag{52}$$

получаем[16]

$$E_{n,k} = -Rh\left[\frac{Z^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \cdots\right]. \tag{53}$$

В случае, когда $\alpha^2 Z^4 \ll 1$, можно не учитывать незначительное отличие кинематического смысла интегралов действия

$$J_r = \oint p_r dr \quad \text{и} \quad J_\varphi = \int_0^{2\pi} P d\varphi = 2\pi P$$

от таковых для нерелятивистских кеплеровых эллипсов. Так как в предельном случае исчезающего вращения перигелия пределы интегрирования в J_r и J_φ соответствуют одним и тем же точкам орбиты, то сумма интегралов действия J_r и J_φ здесь совпадает с определенной ранее формулой (28) величиной действия $J = 2\frac{\overline{E_k}}{\omega} = \oint \sum p dq$ в согласии с соответствующим равенством (52) для квантовых чисел. Таким образом, можно сказать, что релятивистские поправки в первом приближении приводят к появлению нового квантового условия

$$P = k\frac{h}{2\pi}, \tag{31'}$$

физическая причина которого заключается в медленном вращении перигелия. В действительности квантовое число n соответствует частоте обращения электрона, квантовое число k — малой частоте дополнительного вращения перигелия. Поэтому вслед за Бором n называют *главным квантовым числом*, k — *вспомогательным квантовым числом*.

Очень малой релятивистской поправке в рассматриваемом случае можно придать весьма простой и наглядный смысл, рассматривая орбиты, удовлетворяющие условиям (31). Если мы будем придавать величинам J и P такой же кинематический смысл, как в случае обычных кеплеровых

[16] По поводу высших приближений см. *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, S. 422.

эллипсов, то для большой полуоси по-прежнему останется справедливым выражение (30), а для эксцентриситета или для малой полуоси $b = a\sqrt{1-\varepsilon^2}$ из формул (31) и (7) получим соотношение

$$\frac{b}{a} = \sqrt{1-\varepsilon^2} = \frac{k}{n}. \qquad (54)$$

Благодаря этому из непрерывного семейства эллипсов с одинаковой по величине полуосью выделяется конечное число дискретных орбит. Вместе с Бором мы будем называть эти орбиты n_k-орбитами. Как вытекает из соотношения (54), а также из того факта, что числа n_r, по определению, не могут быть отрицательными, в соответствии с формулой (52) при заданном n всегда должно выполняться условие

$$k \leqslant n. \qquad (55)$$

Случай $k = n$ соответствует круговой орбите; если число k при заданном n принимает последовательно убывающие значения n, $n-1$, $n-2$, . . ., то соответствующие эллипсы становятся все более эксцентричными, пока при $k = 0$ не превратятся в прямолинейную осцилляторную орбиту.

Случай осцилляторной орбиты требует особого разъяснения. Прежде всего, приведенное здесь математическое рассмотрение для этого случая является недостаточным, так как в соответствии с (35) мы предполагали, что $P > Ze^2/c$, т. е. $k > \alpha Z^2$. Возможно также, что, поскольку электрон на этой орбите попадает в пределы ядра, необходимо учитывать при этом детальную структуру ядра. (Во всяком случае не следует думать о точечной математической сингулярности, и едва ли ядро можно представлять в виде шарика радиусом около 10^{-13} *см.*) Бор далее указал на то, что на такой орбите классические силы реакции излучения становятся уже немалыми по сравнению с кулоновскими силами и что поэтому известные принципы квантовой теории в этом случае, возможно, могут оказаться неверными. Однако, по мнению автора, эта ситуация еще не дает достаточных теоретических оснований для того, чтобы просто исключить осцилляторную орбиту $k = 0$ как не соответствующую стационарному состоянию. С другой стороны, такое исключение, по-видимому, необходимо с точки зрения опыта, так как опыт не дает никаких доказательств существования в водородоподобных атомах стационарного состояния, соответствующего $k = 0$.

То, что исключение осцилляторной орбиты оказывается более трудным, чем это могло показаться с первого взгляда, следует также из адиабатического перехода плоского ангармонического осциллятора в (релятивистский) одноэлектронный атом с центральным ядром [17]. Такой переход можно осуществить, применяя указанный в § 8 способ к слабоангармоническому изотропному осциллятору и переводя затем последний в атом водорода путем постепенного изменения гармонического центрального поля так, чтобы оно перешло в кулоновское (включая релятивистскую поправку).

[17] См. по этому поводу: *N. Bohr*. Abhandlungen über Atombau, Abh. X, особенно стр. 129; далее см. *H. Geppert*. Z. Phys., 1924, 24, 208.

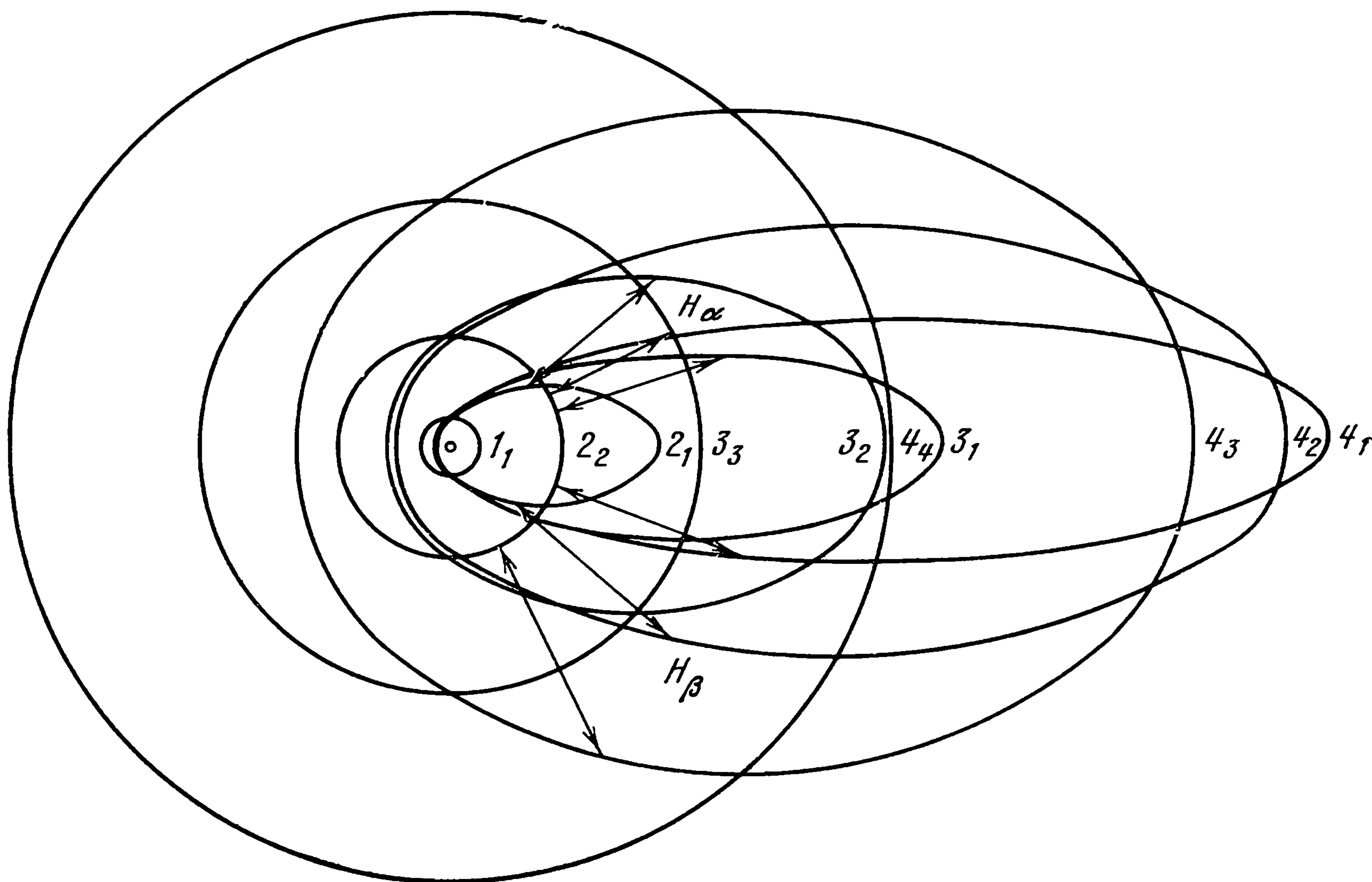


Рис. 3. n_k-орбиты релятивистской тонкой структуры атома H по Зоммерфельду

Можно представить себе, что квазиупругий осциллятор реализуется в виде атомной модели Томсона, в которой электрон движется внутри однородного положительно заряженного шара, и что затем положительный заряд адиабатически стягивается в ядро. Как вытекает из результатов § 8, при этом процессе в осцилляторные орбиты переходят, в частности, те орбиты гармонического анизотропного осциллятора, для которых $n_1 = n_2$ (т. е. для которых орбиты с равномерной плотностью заполняют квадрат). Так как едва ли можно думать, что эти орбиты анизотропного осциллятора следует исключать, мы приходим к выводу, что исключение осцилляторных орбит в рамках теории периодических систем приводит к большим трудностям, ибо эти первоначально исключенные орбиты могут быть восстановлены с помощью адиабатических процессов. Кроме того, как будет еще сказано подробнее в § 25, фундаментальные трудности, связанные с отсутствием состояния $k = 0$, становятся еще более существенными, если рассмотреть случай внешних силовых полей с точки зрения квантовой теории многократно периодических систем. Поэтому мы считаем, что уже для водородоподобных атомов необходимо коренное изменение в основах теории, хотя она и блестяще оправдалась в известных случаях, особенно при объяснении линий серии Бальмера и их релятивистской тонкой структуры.

Исключая осцилляторную орбиту, для значений $n = 1, 2, 3, 4$ мы получаем n_k-орбиты, изображенные на рис. 3. В частности, нормальное состояние атома водорода — простое; ему соответствует круговая орбита $n = 1$, $k = 1$. Как видно из рисунка, орбиты с различным n, но одинаковым k,

особенно при больших n, имеют почти одну и ту же внутреннюю часть. Это связано с тем, что этим орбитам соответствует одно значение параметра p [равного ординате фокуса, см. равенство (6)], так как согласно формуле (7) этот параметр однозначно определяется моментом импульса $P = k\, h/2\pi$. При этом, аналогично формуле (30) для большой полуоси имеем для значения параметра p

$$p = a_1 \frac{k^2}{Z}, \tag{56}$$

где a_1 означает опять радиус одноквантовой круговой орбиты, определенный формулой (30).

Пропорциональные $\alpha^2 Z^4$ члены в формуле (53) первого приближения для значения энергии, по Бору [18], можно получить также из теории возмущений, о которой говорилось в § 9. Так как мы имеем дело с плоской задачей, то в качестве переменных наряду с определенными по формулам (29) и (19) переменной действия J и угловой переменной w для невозмущенной проблемы можем выбрать также момент импульса системы P и «долготу» перигелия β, т. е. угол между направлением от ядра к перигелию и фиксированным направлением в плоскости орбиты. Тот факт, что эти переменные являются канонически-сопряженными, доказывается в небесной механике с помощью канонического преобразования. Возмущение мы получаем из формулы (32), разлагая квадратный корень в ряд по степеням $1/m_0^2c^2$:

$$H_1 = -\frac{1}{8m_0^3c^2}\left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2}\right)^2,$$

причем с учетом равенства

$$H_0 = \frac{1}{2m_0}\left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}$$

это выражение в первом приближении можно также записать в виде

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2. \tag{57}$$

Согласно теории возмущений, значение энергии в первом приближении равно среднему по времени значению энергии, взятому по невозмущенному движению. Это среднее легко получается с помощью формул § 19. Прежде всего, в соответствии с формулой (18)

$$\overline{\frac{Ze^2}{r}} = -2H_0.$$

Далее, по формуле (14)

$$\overline{\left(\frac{a}{r}\right)^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = -\frac{J}{2\pi P}.$$

---

[18] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, § 3.

Следовательно,

$$\overline{\left(\frac{Ze^2}{r}\right)^2} = 4H_0 \frac{J}{2\pi P}.$$

Подставляя еще

$$H_0 = -\frac{Rh^3}{J^2} Z^2$$

и учитывая формулу (51), окончательно получаем

$$\overline{H}_1 = -Rh^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^4}\left(\frac{J}{2\pi P} - \frac{3}{4}\right). \tag{58}$$

Уравнения векового возмущения имеют вид:

$$\frac{DP}{Dt} = -\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial \beta}, \qquad \frac{D\beta}{Dt} = \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial P}.$$

Но $\overline{H}_1$ не зависит от долготы перигелия β, так как в пространстве нет выделенных направлений, и центральная симметрия системы не нарушается возмущающими силами. Поэтому $\partial H_1/\partial\beta = 0$, и мы получаем:

$$P = \text{const}, \qquad \frac{D\beta}{Dt} = \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial P} = Rh^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^3} \frac{1}{2\pi P^2}.$$

Тогда вековое возмущение заключается просто в дополнительном вращении перигелия с частотой

$$o = \frac{1}{2\pi} \frac{D\beta}{Dt} = Rh^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^3} \frac{1}{4\pi^2 P^2}.$$

Отсюда для поворота перигелия за один период обращения по орбите

$$\Delta\beta = \frac{2\pi o}{\omega}$$

после подстановки значения частоты обращения электрона

$$\omega = \frac{\partial H_0}{\partial J} = \frac{2Rh^3}{J^3} Z^2$$

следует формула

$$\Delta\beta = \frac{\alpha^2 Z^2 h^2}{4\pi P^2},$$

или в соответствии с определением (46)

$$\Delta\beta = \frac{1}{2} \frac{e^4 Z^2}{c^2 P^2} 2\pi, \tag{59}$$

что для малых значений $Z^2 e^4/c^2 P^2$, как и должно быть, совпадает с ранее полученной величиной

$$\Delta\beta = 2\pi\,(1/\gamma - 1).$$

Следует еще подчеркнуть, что зависящая от P, т. е. вызывающая движение перигелия, часть энергии возмущения возникает из члена формулы (57), пропорционального $1/r^2$. Таким образом, в этом смысле релятивистская поправка в первом приближении эквивалентна центральной силе C/r^3.

По правилу квантования возмущения в нашем случае квантовое условие имеет простой вид

$$\int_0^{2\pi} P d\beta = 2\pi P = kh$$

в согласии с условием (31′); при подстановке этого соотношения, а также соотношения $J = nh$ в формулу (58) получаем выражение для дополнительной энергии стационарных состояний

$$W_1 = -Rh\frac{\alpha^2 Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{R} - \frac{3}{4}\right).$$

Это согласуется с соотношением (53).

Здесь надо еще заметить, что, вычисляя релятивистские поправки, мы молчаливо пренебрегали движением ядра. В то время как основной, нерелятивистский член вносит в число Ридберга вычисленный выше поправочный множитель $1/(1 + m_0/M)$, это пренебрежение приводит лишь к относительной ошибке порядка $\alpha^2 m_0/M$, не имеющей значения при сравнении с опытом. Соответствующие поправки точно вычислил Дарвин [19].

Переходя теперь к сравнению с опытом, мы должны иметь в виду результаты применения принципа соответствия к центральному движению, согласно которым появляются только те компоненты линий, для которых квантовое число k в процессах перехода изменяется на единицу [ср. § 10, особенно уравнение (76)]:

$$\Delta k = \pm 1. \qquad (60)$$

Но вследствие медленности релятивистского вращения перигелия в этом случае даже слабые электрические поля оказываются достаточными для того, чтобы нарушить это правило отбора. Действительно, на опыте наблюдается сильная зависимость интенсивности различных компонент линии от условий в разряде. Подробное теоретическое рассмотрение этой ситуации, основанное на оценке с помощью принципа соответствия интенсивностей линий, как невозмущенных, так и возмущенных слабыми электрическими полями, проведено в диссертации Крамерса [20]. Согласие с опытом в общих чертах достигается, но все же расхождение между теорией и опытом еще остается и будет подробнее рассмотрено ниже.

Из опытных данных можно проверять справедливость правила отбора (60) для невозмущенной тонкой структуры, но более надежно определять

[19] *C. G. Darwin.* Philos. Mag., 1920, 39, 537.
[20] *H. A. Kramers.* Intensity of Spectral Lines. Kopenhag. Ber., 1919.

положение различных компонент. Здесь прецизионные измерения Пашена [21] в спектре ионизированного гелия блестяще подтвердили теорию Зоммерфельда. Подробное обсуждение результатов наблюдений можно найти в книге Зоммерфельда «Строение атомов и спектры». Здесь же мы прежде всего укажем на то, что для различия спектральных термов атома H, соответствующих 2_2- и 2_1-орбитам, мы имеем, с одной стороны, теоретическое значение по формуле (53)

$$\Delta\nu_{\text{H}} = \frac{R\alpha^2}{2^4} = 0{,}365\ см^{-1},$$

с другой стороны, из наблюдений Пашена над спектром He^+ при пересчете на $Z = 1$ получается

$$\Delta\nu_{\text{H}} = 0{,}365 \pm 0{,}0045\ см^{-1}.$$

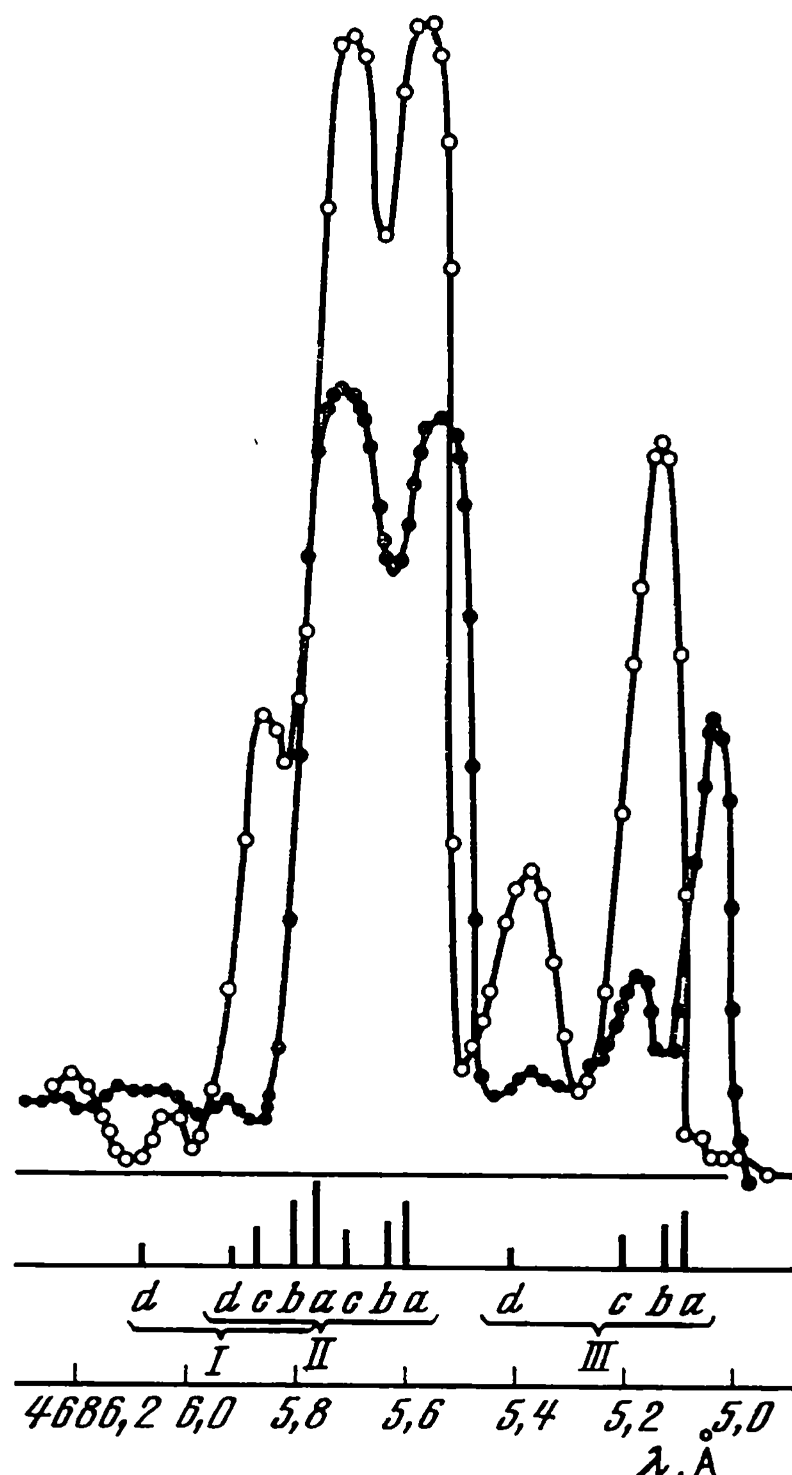


Рис. 4. Фотометрические кривые тонкой структуры искровой линии гелия ($n' = 4 \to n'' = 3$), снятые Пашеном [22]

○ — постоянный ток; ● — искровой разряд

На рис. 4 изображен наиболее важный случай тонкой структуры линии гелия $\nu = 4\,(1/3^2 - 1/4^2)$ ($\lambda = 4686$ Å). Кривая отмеченная светлыми кружочками, снята, при постоянном токе, когда возмущающие поля были очень слабыми, тогда как для кривой с темными кружочками, изображающей линию в искровом разряде, возмущающие поля были уже настолько сильными, что правило отбора перестало действовать совсем. Внизу, под обеими кривыми показаны вычисленные теоретически положения компонент, причем римские цифры относятся к уровням энергии более глубокого состояния ($n'' = 3$), а латинские буквы — к уровням возбужденного состояния ($n' = 4$). При этом цифрам *I*, *II*, *III* соответствуют значения $k'' = 3, 2, 1$, буквам *a*, *b*, *c*, *d* — значения $k' = 4, 3, 2, 1$. Поэтому в соответствии с правилом отбора (60) разрешенными являются компоненты $4_4 \to 3_3$ (*Ia*), $4_3 \to 3_2$ (*IIb*), $4_2 \to 3_3$ (*Ic*), $4_2 \to 3_1$ (*IIIc*), $4_1 \to 3_2$ (*IId*). Видно, что эти компоненты действительно имеются на кривой, полученной при постоянном токе. Но, кроме того, на этой кривой очень отчетливо видна компонента *IIId* ($4_1 \to 3_1$), которая правилом отбора запрещается. На пер-

[21] *F. Paschen.* Ann. Phys., 1916, 50, 901.

[22] Этот рисунок из книги А. Зоммерфельда «Atombau und Spektrallinien». 4 Aufl., Braunshweig, 1924 (S. 439, Fig. 90) приводится с любезного согласия издательства «Vieweg und Sohn».

вый взгляд можно было бы объяснить присутствие этой компоненты наличием электрических возмущающих полей. Однако из упомянутых выше вычислений Крамерса следует, что при однородности этих полей компонента *IIIb* ($4_3 \to 3_1$) во всяком случае должна была бы быть интенсивнее компоненты *IIId* ($4_1 \to 3_1$), что, как видно при изучении кривой, полученной при постоянном токе, не соответствует действительности. На это особое внимание обратили недавно Гаудсмит и Уленбек [23], которые пришли к заключению, что рассматриваемая линия в действительности существует уже в отсутствие внешних силовых полей и что правило отбора (60) поэтому не подходит для классификации термов тонкой структуры. Это, несмотря на правильность формулы Зоммерфельда для положения уровней тонкой структуры, приводит, по-видимому, к необходимости более глубоких изменений в основах теории; в частности, Гаудсмит и Уленбек предложили считать, что тонкая структура водородоподобных спектров (H и He^+) аналогична тонкой структуре рентгеновских спектров и спектров щелочных металлов (см. ниже § 26 и 35).

В случае серии Бальмера для водорода условия наблюдений еще менее благоприятны, чем в случае линий ионизированного гелия. Вследствие значительно меньшего расщепления линий, обусловленного множителем Z^4 в формуле (53), а также вследствие увеличенного из-за меньшей массы атома водорода доплеровского уширения здесь удается разрешить тонкую структуру лишь частично, и поэтому при проверке теории данным по спектру водорода вряд ли можно придавать такое же значение, как данным по спектру ионизированного гелия. Однако это, быть может, и не вполне правильно, так как новейшие измерения тонкой структуры, выполненные Г. Хансеном [24], позволяют прийти к определенным выводам. Что касается результатов измерений, то прежде всего надо заметить, что полностью разрешенным может стать только расщепление основного терма ($n = 2$) серии Бальмера, теоретическое значение $\Delta\nu_H$ для которого приведено выше. В то же время расщепление возбужденных термов проявляется только косвенно, в форме кажущегося сближения дублета и кажущейся зависимости его величины, измеренной по шкале частот, от номера линии в серии. Наблюдения полностью подтверждают, что формула Зоммерфельда воспроизводит уровни энергии количественно точно, если предположить, что в противоречии с правилом отбора (60) компоненты, соответствующие переходам $n_1 \to 2_1$ по принятой классификации, существуют также и в отсутствие внешних силовых полей. В частности, появление компоненты $3_1 \to 2_1$ линии H_α можно считать доказанным; кроме того, Хансен специальными опытами (в отсутствие поляризации) установил, что существование этой компоненты нельзя объяснить одними однородными электрическими полями. Это согласуется с результатами Гаудсмита и Уленбека в отношении

---

[23] *S. Goudsmit, G. E. Uhlenbeck.* Physica, 1925, 5, 266. Аналогичные соображения ранее сообщил автору в письме А. Ланде.

[24] *G. Hansen.* Ann. Phys., 1925, 78, 558. В этой работе обсуждаются также прежние и более новые измерения других авторов, особенно измерения Герке и Лау.

спектра He^+ и, возможно, свидетельствует в пользу упоминавшихся выше заключений этих авторов.

Наконец, здесь можно еще указать на то, что в соответствии с расчетами Глитчера [25], выполненными по инициативе Зоммерфельда, в случае зависимости массы электрона от скорости, выведенной Абрагамом на основе предположения об абсолютно твердом электроне до создания теории относительности, для тонкой структуры получилась бы величина расщепления, соответствующая только $^4/_5$ величины, определяемая формулой (53). Но это противоречит наблюдениям Пашена. Относительно точного подтверждения релятивистской формулы тонкой структуры в рентгеновской области будет сказано в § 34.

§ 22. Эффект Штарка

Теперь мы переходим к обсуждению влияния внешних силовых полей на спектры водородоподобных атомов. Здесь применяются два метода: метод разделения переменных, исторически первый, и впервые предложенный Бором [26] метод вековых возмущений, физически более наглядный и обладающий также тем преимуществом, что он применим и в более сложных случаях, когда метод разделения переменных использовать уже невозможно.

В этом параграфе сначала будет рассмотрен открытый Штарком эффект расщепления спектральных линий в электрическом поле, действующем на излучающий атом. Особенно простые результаты получаются при рассмотрении этого эффекта в спектре водорода [27]. Теоретическое объяснение эффекта Штарка основывается на выполненном с помощью классической механики вычислении влияния электрического поля на движение электрона в атоме водорода. Как будет показано далее, для не слишком слабых электрических полей это оказывается правильным.

Первоначальный метод Эпштейна [28] и Шварцшильда [29] основан на том, что механическая задача о движении атома, имеющего ядро, во внешнем однородном электрическом поле допускает разделение переменных в параболических координатах с фокусом в месте нахождения ядра и осью, направленной параллельно полю. Если ось z выбрана параллельно полю и ρ

---

[25] *K. Glitscher.* Ann. Phys., 1917, 52, 608.

[26] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II; с дополнениями Z. Phys., 1920, 2, 462 (=2. Aufs., Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2 Aufl. Braunschweig, 1920); Guthrie Lecture.— Proc. Phys. Soc. London, 1923, 35, 275. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 247, 380.— *Ред.*). Далее, для этого и двух последующих параграфов ср.: *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, а также *M. Born.* Vorlesungen über Atommechanik (Русск. перев.: *М. Борн.* Лекции по атомной механике. Харьков, 1934.— *Ред.*), где приводятся, в частности, соответствующие теоретические рассуждения и расчеты.

[27] *J. Stark.* Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig, 1914. По поводу искрового спектра гелия см.: *J. Stark.* Ann. Phys., 1918, 56, 569; *H. Nyquist.* Phys. Rev., 1917, 10, 226.

[28] *P. Epstein.* Phys. Z., 1916, 17, 148; Ann Phys., 1916, 50, 489.

[29] *K. Schwarzschild.* Berlin. Ber., 1916, S. 548.

означает расстояние электрона от оси z, $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$ — расстояние его от ядра, φ — полярный угол вокруг оси z, то применяемые наряду с φ параболические координаты ξ, η определяются по формулам:

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z,$$

откуда следует

$$z = \frac{1}{2}(\xi - \eta), \qquad r = \frac{1}{2}(\xi + \eta), \qquad \rho = \sqrt{\xi\eta}, \qquad x + iy = \sqrt{\xi\eta}\, e^{i\varphi}.$$

Выражение для кинетической энергии принимает вид

$$E_k = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{m}{8}\left(\frac{\xi+\eta}{\xi}\dot{\xi}^2 + \frac{\xi+\eta}{\eta}\dot{\eta}^2 + 4\xi\eta\dot{\varphi}^2\right),$$

или после введения канонически-сопряженных импульсов

$$p_\xi = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{\xi}} = \frac{m}{4}\,\frac{\xi+\eta}{\xi}\,\dot{\xi}, \qquad p_\eta = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{\eta}} = \frac{m}{4}\,\frac{\xi+\eta}{\eta}\,\dot{\eta},$$

$$p_\varphi = m\rho^2\dot{\varphi} = m\xi\eta\dot{\varphi},$$

$$E_k = \frac{1}{2m}\left(\frac{4\xi}{\xi+\eta}p_\xi^2 + \frac{4\eta}{\xi+\eta}p_\xi^2 + \frac{1}{\xi\eta}p_\varphi^2\right).$$

Здесь p_φ означает, очевидно, составляющую момента импульса атома, параллельную полю. Потенциальная энергия дается формулой

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} + eFz = -\frac{2Ze^2}{\xi+\eta} + \frac{1}{2}eF(\xi - \eta).$$

Поэтому для полной энергии (функции Гамильтона) получаем

$$H(p, q) = \frac{1}{\xi+\eta}\left\{\frac{1}{2m}\left[4\xi p_\xi^2 + 4\eta p_\eta^2 + \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta}\right)p_\varphi^2\right] - 2Ze^2 + \frac{1}{2}eF(\xi^2 - \eta^2)\right\} = W. \tag{61}$$

Разделение переменных оказывается действительно возможным. Существуют интегралы:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2m}\left(4\xi p_\xi^2 + \frac{1}{\xi}p_\varphi^2\right) - 2Ze^2 + \frac{1}{2}eF\xi^2 - W\xi = \alpha, \\ &\frac{1}{2m}\left(4\eta p_\eta^2 + \frac{1}{\eta}p_\varphi^2\right) - 2Ze^2 - \frac{1}{2}eF\eta^2 - W\eta = -\alpha. \end{aligned} \tag{62}$$

Мы имеем здесь частный случай «задачи двух закрепленных центров», т. е. случай движения материальной точки под действием сил притяжения к двум неподвижным точкам, причем эти силы обратно пропорциональны расстояниям движущейся точки от неподвижных точек. Как показано Якоби [30], для этой задачи механики переменные разделяются в эллипти-

---

[30] *C. G. J. Jacobi.* Vorlesungen über Dynamik, 1884. (Русск. перев.: *К. Якоби.* Лекции по динамике. М.—Л., 1936.— *Ред.*).

ческих координатах, причем две неподвижные точки служат фокусами, соединяющая их линия — осью симметрии. Задачу о влиянии однородного электрического поля на атом водорода можно теперь рассматривать как предельный случай задачи двух закрепленных центров, когда второй точечный заряд удаляется в бесконечность при одновременном возрастании заряда таким образом, что напряженность создаваемого им электрического поля в месте расположения первого заряда остается постоянной. Как легко видеть, при таком предельном процессе эллиптические координаты переходят в параболические, примененные выше. Отсюда следует также, что механическая система, соответствующая эффекту Штарка в спектре водорода, остается многократно периодической и в произвольно сильных полях, если только не учитываются релятивистские поправки.

Теперь можно определить значения действия по формулам:

$$J_1 = \oint p_\xi d\xi, \qquad J_2 = \oint p_\eta d\eta, \qquad J_3 = \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi. \tag{63}$$

Так как контуры интегрирования в пределе исчезающе малого поля соответствуют просто орбите электрона, а сумма подынтегральных функций становится равной удвоенной кинетической энергии, умноженной на дифференциал времени dt, то в этом предельном случае сумма трех компонент действия J_1, J_2, J_3 должна переходить в связанное с главным квантовым числом действие J, определенное формулой (28):

$$J = J_1 + J_2 + |J_3|. \tag{64}$$

Это утверждение справедливо только тогда, когда, как отмечено выше, переменная действия J_3 берется по абсолютной величине, поскольку для интеграла $\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi$ при отрицательных p_φ интегрирование производится по контуру, направленному противоположно обращению электрона по орбите. Величины J_1 и J_2 должны быть положительными по определению и к тому же не могут быть больше J.

При решении задачи [31] путем разложения энергии W в ряд по степеням F наряду с первоначальной энергией

$$W_0 = -\frac{Rh^3}{J^2}$$

получается сначала линейный по F член

$$W_1 = \frac{3F}{8\pi^2 Zem} J (J_1 - J_2), \tag{65}$$

который мы и будем в основном рассматривать далее. Однако и квадратичный по F член, впервые найденный Эпштейном [32], также обнаруживается

[31] См., например, *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., Anh. N 10, S. 818.

[32] *P. Epstein.* Ann. Phys., 1916, 51, 184.

на опыте. Кроме того, он представляет интерес и для теории. Этот член имеет вид

$$W_2 = -\frac{F^2}{(2\pi)^6 Z^4 e^6 m_0^3} J^6 \left[\frac{17}{16} - \frac{3}{16}\,\frac{(J_1 - J_2)^2}{J^2} - \frac{9}{16}\,\frac{J_3^2}{J^2}\right]. \tag{66}$$

Поправки к энергии, пропорциональные более высоким степеням F, практического значения не имеют.

Что касается определения стационарных состояний, то следует учитывать, что в выражение для первого приближения (65) наряду с определенной по формуле (64) величиной J входит только разность $J_1 - J_2$, т. е. что здесь имеется вырождение, при котором энергия зависит только от линейных комбинаций переменных действия, полученных при разделении переменных (ср. § 6). Как уже подчеркивал Шварцшильд, по этой причине к условию, определяющему главное квантовое число,

$$J = nh, \tag{28}$$

следует добавить еще только *одно* условие

$$J_1 - J_2 = sh. \tag{67}$$

Так как интегралы J_1 и J_2 положительны и не могут быть больше J, то для квантового числа эффекта Штарка s, которое может быть и положительным, и отрицательным, соблюдается условие

$$|s| \leqslant n. \tag{68}$$

Мы еще остановимся далее на кинематическом смысле этого квантового числа, а также на том, почему исключаются значения $s = n$ и $s = -n$. Если ввести по формуле (30) радиус одноквантовой круговой орбиты в атоме водорода a_1 или полуось эллипса a_n с главным квантовым числом n в рассматриваемом атоме, то в соответствии с квантовым условием (67) выражение (65) для дополнительной энергии в первом приближении можно записать в виде

$$W_1 = \frac{3}{2}\,\frac{a_1}{Z} eFns = \frac{3}{2} a_n eF \frac{s}{n}. \tag{69}$$

Если учитывать высшие приближения, то энергия, как вытекает из формулы (66), будет зависеть также и от значений переменных действия по отдельности, и потому, как заметил Эпштейн[33], стационарные состояния должны будут определяться не одним новым условием, добавляемым к условию (28), а тремя условиями:

$$J_1 = n_1 h,\ J_2 = n_2 h,\ J_3 = mh, \tag{70}$$

где

$$0 \leqslant n_1 \leqslant n, \quad 0 \leqslant n_2 \leqslant n, \quad |m_1| \leqslant n, \quad s = n_1 - n_2,$$
$$n = n_1 + n_2 + |m|. \tag{71}$$

[33] *P. Epstein.* Ann. Phys., 1916, 51, 184.

Квантовое число, соответствующее параллельной полю составляющей момента импульса p_φ и определяемое по формуле $p_\varphi = m\,h/2\,\pi$ [см. (63)], мы обозначаем, как обычно, через m. Физический смысл этого утверждения, по Бору [34], состоит в том, что каждое из условий (70) по отдельности намного чувствительнее по отношению к возмущающим силовым полям, чем условие (67). Если мы будем считать, что относительная интенсивность возмущающего поля по порядку величины измеряется отношением напряженности этого поля к напряженности кулоновского взаимодействия между ядром и электроном в рассматриваемом стационарном состоянии атома, то можно утверждать, что условие (67) в общем случае перестает действовать в возмущающих полях такой же относительной интенсивности, какую имеет внешнее электрическое поле, вызывающее эффект Штарка. В соответствии же с обсуждавшимися до сих пор результатами для того, чтобы заметно изменить одно из условий (70), достаточны уже возмущающие поля, относительная интенсивность которых равна квадрату относительной напряженности внешнего электрического поля, хотя такие слабые возмущающие поля еще не оказывают никакого влияния на компоненты штарковского расщепления. Между тем при обсуждении степени устойчивости условий (70) необходимо учитывать также релятивистские поправки. Как будет показано позднее, эти поправки приводят к тому, что в сильных электрических полях в общем случае также возникает расщепление каждой штарковской компоненты, вычисленной по формуле (69); при этом расщепление по порядку величины такое же, как и рассмотренная в предыдущем параграфе релятивистская тонкая структура, а соответствующие поправки к энергии оказываются зависящими не только от J и разности $J_1 - J_2$, но и еще от значений J_1, J_2, J_3 по отдельности, как этого требуют условия (70). Поэтому, как подчеркивал Бор [35], относительная напряженность возмущающего поля, в котором теряет силу каждое из условий (70) по отдельности, по порядку величины должна быть сравнимой не только с квадратом относительной напряженности внешнего электрического поля, но и с относительной величиной добавочных релятивистских поправок (измеряемой отношением квадрата скорости электрона к квадрату скорости света). Но в опытах Штарка степень устойчивости каждого из условий (70) была во всяком случае гораздо меньшей, чем степень устойчивости условия (67), от которого, как мы увидим далее, зависят ширина и поляризация линий в эффекте Штарка.

Чтобы получить более полное представление о влиянии внешнего поля на электрон, мы используем теперь метод вековых возмущений, не требующий разделения переменных в параболических координатах при решении механической задачи. При этом во многих случаях целесообразно не применять канонические координаты, а проводить прямое интегрирование уравнений движения для вековых возмущений по методу, предложенному

---

[34] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, S. 105.
[35] Там же.

Бором [36] и несколько улучшенному Ленцем [37]. Для этого мы образуем, вместе с Ленцем, «вектор оси»

$$\mathfrak{a} = \frac{1}{Ze^2} [\mathfrak{P}\mathfrak{v}] + \mathfrak{r}_0, \tag{72}$$

где $\mathfrak{P}$ означает опять момент импульса электрона относительно ядра:

$$\mathfrak{P} = m_0 [\mathfrak{r}\mathfrak{v}], \tag{73}$$

и $\mathfrak{r}_0 = \mathfrak{r}/r$ — единичный вектор направления от ядра к электрону. Векторное произведение $[\mathfrak{P}\mathfrak{v}]$ направлено, очевидно, по главной, и притом внутренней, нормали к орбите (по нормали к мгновенной плоскости орбиты). Поскольку к тому же векторы $\mathfrak{r}_0$ и $\mathfrak{P}$ взаимно перпендикулярны, мы всегда имеем

$$(\mathfrak{P}\mathfrak{a}) = 0. \tag{74}$$

Но для невозмущенного кеплерова движения вектор $\mathfrak{P}$ является постоянным и

$$\dot{\mathfrak{v}} = -\frac{Ze^2}{mr^2} \mathfrak{r}_0,$$

так что производная векторного произведения $[\mathfrak{P}\mathfrak{v}]$ по времени направлена противоположно азимутальной составляющей скорости $\mathfrak{v}_\varphi$ и по величине равна $\frac{Ze^2}{mr^2}|\mathfrak{P}| = Ze^2\dot{\varphi}$ [см. уравнение (2)]. Так как $\dot{\mathfrak{r}}_0$ совпадает с $\mathfrak{v}_\varphi$ (величина их равна $\dot{\varphi}$), то производные по времени от первой части $\mathfrak{a}$ и от второй части $\mathfrak{a}$ взаимно сокращаются. *При невозмущенном кеплеровом движении вектор $\mathfrak{a}$ остается постоянным во времени.* Чтобы показать его кинематический смысл, умножим уравнение (72) скалярно на $\mathfrak{r}$. Тогда, учитывая, что $(\mathfrak{r}[\mathfrak{P}\mathfrak{v}]) = -(\mathfrak{P}[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]) = -\mathfrak{P}^2/m_0$, получаем

$$Ze^2 m_0 (\mathfrak{a}\mathfrak{r}) = -\mathfrak{P}^2 + Ze^2 r,$$

или, вводя обозначения $\overline{\varphi} = \measuredangle(\mathfrak{a}, \mathfrak{r})$, $p = \mathfrak{P}^2/Ze^2 m_0$,

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p}(1 - |\mathfrak{a}| \cos \overline{\varphi}).$$

Мы получили уравнение эллипса с параметром p [ср. уравнения (5) и (7)], эксцентриситетом $|\mathfrak{a}|$ и полярным углом $\overline{\varphi}$, отсчитываемым от направления на афелий. *Таким образом, вектор $\mathfrak{a}$ направлен от ядра к афелию кеплерова эллипса и по величине равен численному эксцентриситету.* Используя уравнения

$$\mathfrak{P}^2 = Ze^2 m_0 p = Ze^2 m_0 a (1 - \varepsilon^2), \qquad |\mathfrak{a}| = \varepsilon,$$

мы можем выразить через $\mathfrak{P}$ и $\mathfrak{a}$ полуось a и энергию невозмущенного

---

[36] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, S. 101—102.

[37] *W. Lenz.* Z. Phys., 1924, 24, 197.

движения W_0, определяемую формулой

$$W_0 = -\frac{Ze^2}{2a}. \qquad (8')$$

Имеем:

$$a = \frac{\mathfrak{P}^2}{Ze^2 m_0}\frac{1}{1-\mathfrak{a}^2}, \qquad W_0 = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{\mathfrak{P}^2}(1-\mathfrak{a}^2). \qquad (75)$$

Рассмотрим теперь возмущенное кеплерово движение, которое будем характеризовать в духе теории возмущений элементами мгновенной орбиты. Так как векторы $\mathfrak{P}$ и $\mathfrak{a}$ связаны между собой уравнением (74), мы имеем для обоих векторов $\mathfrak{P}$ и $\mathfrak{a}$ пять независимых элементов орбиты. Только один из шести элементов орбиты, а именно время прохождения через афелий (или перигелий), или так называемая «средняя длительность эпохи», остается вне пределов нашего рассмотрения. Но, хотя то, что мы ничего не можем сказать об изменении этого шестого элемента орбиты во времени, и является недостатком метода, это обстоятельство оказывается несущественным, пока речь идет только о вековых возмущениях. Ибо, как известно из полной теории возмущений, изменение во времени этого шестого элемента орбиты, определяющее непосредственно мгновенное значение частоты обращения оскулирующей кеплеровой орбиты, не подвержено вековым возмущениям и с точностью до короткопериодных колебаний остается постоянным.

Изменение во времени векторов $\mathfrak{P}$ и $\mathfrak{a}$ под действием возмущающей силы $\mathfrak{K}$ определяется, с одной стороны, законом сохранения момента импульса, а с другой — непосредственно уравнением (72). Мы имеем:

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = [\mathfrak{r}\mathfrak{K}], \qquad \frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{1}{Ze^2}[\dot{\mathfrak{P}}\mathfrak{v}] + \frac{1}{Ze^2 m}[\mathfrak{P}\mathfrak{K}]. \qquad (76)$$

Второе уравнение можно подвергнуть дополнительному преобразованию. Подставим сначала значение $\dot{\mathfrak{P}}$ из первого уравнения, затем прибавим к тождеству

$$\frac{d}{dt}[[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{r}] = [[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{K}}]\mathfrak{r}] + [[\mathfrak{v}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{r}] + [[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\mathfrak{v}]$$

еще одно тождество

$$o = [[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{v}] + [[\mathfrak{K}\mathfrak{v}]\,\mathfrak{r}] + [[\mathfrak{v}\mathfrak{r}]\,\mathfrak{K}].$$

В результате получаем

$$\frac{d}{dt}[[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{r}] = [[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{K}}]\,\mathfrak{r}] + 2\,[[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\mathfrak{v}] + [[\mathfrak{v}\mathfrak{r}]\,\mathfrak{K}]$$

и далее

$$[\dot{\mathfrak{P}}\mathfrak{v}] = [[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{v}] = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}[[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]]\,\mathfrak{r} - [[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{K}}]\,\mathfrak{r}] + \frac{1}{2}[\mathfrak{P}\mathfrak{K}].$$

Теперь можно также написать:

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = [\mathfrak{r}\mathfrak{K}] \qquad Ze^2\frac{d\mathfrak{a}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}[[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]\,\mathfrak{r}] - [[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{K}}]\,\mathfrak{r}] + \frac{3}{2}\frac{1}{m}[\mathfrak{P}\mathfrak{K}]. \qquad (76')$$

При этом производную по времени $\dot{\mathfrak{K}}$ следует понимать таким образом, что, хотя сила $\mathfrak{K}$ не зависит от времени явно, она является заданной функцией координат, которые должны зависеть от t вследствие движения.

Уравнения движения для векового возмущения получаем, усредняя правую часть уравнения (76′) по невозмущенному движению:

$$\frac{D\mathfrak{P}}{Dt} = \overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{K}]}, \qquad Ze^2\frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = -\overline{[[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{K}}]\,\mathfrak{r}]} + \frac{3}{2}\frac{1}{m_0}[\mathfrak{P}\overline{\mathfrak{K}}]. \tag{77}$$

Но для однородного электрического поля сила $\mathfrak{K}$ постоянна во времени и пространстве и равна $-e\mathfrak{F}$ (она отрицательна, так как отрицателен заряд электрона). Далее, среднее значение вектора $\mathfrak{r}$ в соответствии с уравнением (16) § 19, указывающее положение «электрического центра» орбиты, по абсолютной величине равно $^3/_2\, a\varepsilon$, так что $\overline{\mathfrak{r}} = {}^1/_2\, a\mathfrak{a}$, и мы получаем:

$$\frac{D\mathfrak{P}}{Dt} = \frac{3}{2}ae\,[\mathfrak{F}\mathfrak{a}[, \qquad \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = \frac{3}{2}\frac{1}{Zem}[\mathfrak{F}\mathfrak{P}]. \tag{78}$$

Теперь легко доказать утверждение теории возмущений, что энергия невозмущенного движения W_0 под влиянием возмущающих сил не претерпевает вековых изменений. Для этого в соответствии с формулами (75) необходимо только показать, что выполняется уравнение

$$\mathfrak{P}^2\frac{D\mathfrak{a}^2}{Dt} + (1-\mathfrak{a}^2)\frac{D\mathfrak{P}^2}{Dt} = 0,$$

или

$$\frac{D\mathfrak{P}^2}{Dt}\Bigg/\frac{D\mathfrak{a}^2}{Dt} = -\frac{\mathfrak{P}^2}{1-\mathfrak{a}^2} = Ze^2m_0a.$$

И действительно, это — прямое следствие уравнений (78).

Характер векового возмущения получается теперь непосредственно из уравнений (77) проще всего путем разложения их на составляющие. Выбирая направление z опять параллельным полю, получаем

$$\mathfrak{P}_z = \text{const}, \qquad \mathfrak{a}_z = \text{const}.$$

Первое утверждение является прямым следствием закона сохранения импульса, так как в направлении, параллельном полю, момент импульса атому не передается. В то время как этот интеграл движения выполняется строго [как, например, следует из уравнений (76)], второй интеграл существует только до тех пор, пока речь идет о вековых возмущениях и о первом приближении. Покажем теперь, что этот интеграл выражает по существу закон сохранения энергии. В рассматриваемом здесь приближении (когда величины высших порядков по F не учитываются) в качестве дополнительной энергии W_1 можно брать только ее среднее по времени значение, вычисленное для невозмущенного движения. Это среднее значение, очевидно, равно

$$W_1 = eF\bar{z} = \frac{3}{2}eFa\mathfrak{a}_z = \frac{3}{2}ea\,(\mathfrak{F}\mathfrak{a}), \tag{79}$$

так что постоянство W равнозначно постоянству составляющей $\mathfrak{a}_z$. Таким

образом, то, что мы вообще получили изменение энергии, пропорциональное напряженности поля, т. е. линейный эффект Штарка, связано с тем обстоятельством, что при невозмущенном кеплеровом движении электрический дипольный момент атома водорода не равен нулю. Как будет показано ниже, для более сложных атомов это будет уже не так, и во многих случаях здесь существует только небольшой эффект Штарка, пропорциональный квадрату напряженности поля.

Записывая теперь x- и y-компоненты уравнений (78), получаем:

$$\frac{DP_x}{Dt} = -\frac{3}{2} aeF\mathfrak{a}_y, \qquad \frac{D\mathfrak{a}_x}{Dt} = -\frac{3}{2}\frac{F}{Zem} P_y,$$
$$\frac{DP_y}{Dt} = \frac{3}{2} aeF\mathfrak{a}_x, \qquad \frac{D\mathfrak{a}_y}{Dt} = \frac{3}{2}\frac{F}{Zem} P_x. \tag{80}$$

Дифференцируя еще раз, имеем:

$$\frac{D^2\mathfrak{a}_x}{Dt^2} = -\frac{9}{4}\frac{aF^2}{Zm}\mathfrak{a}_x, \qquad \frac{D^2\mathfrak{a}_y}{Dt^2} = -\frac{9}{4}\frac{aF^2}{Zm}\mathfrak{a}_y. \tag{81}$$

Такие же уравнения справедливы также для P_x и P_y. Отсюда непосредственно следует: *электрический центр орбиты и вектор импульса под влиянием внешнего электрического поля совершают гармонические колебания в плоскости, перпендикулярной направлению поля, аналогично расположенному в этой плоскости изотропному гармоническому осциллятору*. Видно также, что причина рассматривающегося ранее вырождения, которое появляется в первом приближении, заключается в изотропности этого осциллятора. При учете высших приближений это в общем случае эллиптическое колебание электрического центра орбиты в соответствии с указанными в § 10 общими типами движения в аксиально-симметричных силовых полях распалось бы на колебания с левой и правой круговой поляризацией и с несколько различными частотами. В рассматриваемом здесь первом приближении для частоты колебаний o_F векового движения из уравнений (81) получаем

$$(2\pi o_F)^2 = \frac{9}{4}\frac{aF^2}{Zm_0}, \tag{82}$$

или, учитывая формулы (30),

$$o_F = \frac{3hn}{8\pi^2 Zem_0} F = \frac{3}{2}\frac{eF}{h}\frac{a_1}{Z} n = \frac{3}{2}\frac{eF}{nh} a_n. \tag{82'}$$

Таким образом, при заданной энергии или полуоси a невозмущенного движения частота векового возмущения уже не зависит от формы и положения орбиты. Так как в соответствии с соотношением [уравнение (64) § 9], вытекающим из принципа соответствия, вариация новой величины действия J', характеризующей вековое возмущение, при заданной величине J должна удовлетворять условию

$$\delta E = o_F \delta J'$$

и так как o_F не зависит от J', то имеем

$$W_1 = o_F J' + \text{const},$$

причем постоянная в правой части может зависеть только от J. Вводя далее главное квантовое число n и квантовое число эффекта Штарка s по формулам $J = nh$, $J' = sh$, получаем

$$W_1 = h o_F [s + f(n)].$$

Для определения $f(n)$ необходимо еще условие нормировки. Согласно теории периодических систем, это условие можно представить в виде [38]

$$2 E_k = J\omega + J' o_F,$$

или, еще проще, с помощью преобразования векового возмущения к каноническим координатам, о чем мы еще будем говорить ниже. Этим способом мы получаем

$$W_1 = h o_F s. \tag{83}$$

Вследствие формулы (82) это выражение полностью согласуется с результатами (65) и (67), полученными при решении задачи в параболических координатах. Путем сравнения соотношений (83) и (82′) мы приходим к кинематическому смыслу числа s:

$$\mathfrak{a}_z = \frac{s}{n}. \tag{84}$$

Это сводится к тому, что расстояние $^3/_2\, a\mathfrak{a}_z$ от ядра проекции электрического центра орбиты на ось поля равно произведению его максимального значения $^3/_2\, a$ на рациональную дробь s/n. В зависимости от того, как расположен этот электрический центр по отношению к направлению силовых линий внешнего поля, квантовое число s и вместе с ним изменение энергии в поле будут положительными или отрицательными. В случае $s = 0$, когда электрический центр лежит в плоскости, проходящей через ядро перпендикулярно направлению поля ($\mathfrak{a}_z = 0$), изменения энергии в поле не происходит. В частности, здесь могут быть равны нулю P_x и P_y, а также $\mathfrak{a}_x$ и $\mathfrak{a}_y$; тогда орбита будет круговой в плоскости, перпендикулярной оси поля. В качестве второго случая, когда вековое возмущение также отсутствует потому, что $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{a}_y$, P_x, P_y обращаются в нуль, в соответствии с формулой (74) остается еще единственная возможность $P_z = 0$. Полный импульс в этом случае равен нулю, и поэтому мы имеем дело с прямолинейной осцилляторной орбитой, параллельной полю. Вследствие уравнений (75) условие $\mathfrak{P} = 0$ эквивалентно условию $|\mathfrak{a}| = 1$, т. е. $s = +n$ или $s = -n$. То обстоятельство, что для этих частных видов орбит движение в поле остается однократно периодическим, позволило Бору [39] найти для них изменение

[38] *N. Bohr*. Guthrie Lecture.— Proc. Phys. Soc. London, 1923, 35, S. 285, Eq. (27). (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 380.— *Ред.*).

[39] *N. Bohr*. Philos. Mag., 1914, **27**, 506; 1915, **30**, 394; Abhandlungen über Atombau, Abh. VI, IX. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 169, 194, 84.— *Ред.*). Там же приведены ссылки на более ранние работы.

энергии во внешнем поле еще до построения общей теории периодических систем.

Аналогично тому как в теории релятивистской тонкой структуры приходилось исключать осцилляторную орбиту $k = 0$, чтобы получить согласие с опытом, в случае эффекта Штарка следует исключать осцилляторные орбиты $s = +n$ и $s = -n$, как не соответствующие стационарным состояниям. Таким образом, мы имеем дополнительное условие

$$|s| \neq n. \tag{85}$$

Более детальное теоретическое рассмотрение вопроса об исключении некоторых орбит для эффекта Штарка будет проведено в следующем параграфе, потому что для этого необходим учет релятивистских поправок.

Что касается представления координат как функций времени, то с точностью до пропорциональных напряженности поля поправок к амплитудам парциальных гармонических колебаний она должна полностью определяться характером возмущения. Поэтому было бы желательным выводить соответствующие формулы, используя только результаты, касающиеся векового возмущения. Единственно известный до сих пор вывод этих формул, предложенный Крамерсом [40], основывается на решении задачи в параболических координатах. Обычные координаты электрона, как и для всякой периодической системы, можно представить в виде гармонических относительно времени рядов, амплитуды которых в нашем случае являются функциями Бесселя от простых выражений, составленных из переменных действия. Мы не будем здесь рассматривать эти выражения, но все-таки приведем краткий вывод правил для определения поляризации линий в эффекте Штарка, основываясь на применении принципа соответствия к рассматриваемым здесь видам движения. Пусть w_1, w_2, w_3 — угловые переменные, сопряженные, согласно формулам (63), с переменными действия; тогда в соответствии с общими результатами, относящимися к представлению координат в аксиально-симметричных полях (§ 11), при разложении параллельной полю координаты z в ряды Фурье по угловым переменным тригонометрические функции будут зависеть только от аргументов вида

$$\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 \qquad (z),$$

тогда как при разложении в ряд x, y (координат в плоскости, перпендикулярной полю) аргументами будут только выражения вида

$$\tau_1 w_1 + \tau_2 w_2 \pm w_3 \qquad (x, y).$$

Если мы введем теперь обозначения $\omega = \frac{1}{h}\frac{\partial E}{\partial n}$, $o_F = \frac{1}{h}\frac{\partial E}{\partial s}$ (где в первом выражении дифференцирование производится при постоянном значении s, во втором — при постоянном n) для частот, соответствующих изменениям главного квантового числа n и квантового числа эффекта Штарка s, то,

[40] *H. A. Kramers.* Intensity of Spectral Lines, 1919, § 3. Ср. также *M. Born.* Vorlesungen über Atommechanik, 1925; *E. Buchwald.* Das Korrespondenzprinzip, 1923.

учитывая соотношения (64) и (65), получаем:

$$\frac{dw_1}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_1} = \omega + o_F, \qquad \frac{dw_2}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_2} = \omega - o_F,$$

$$\frac{dw_3}{dt} = \frac{\partial E}{\partial J_3} = \pm\omega.$$

Таким образом, частоты парциальных колебаний по оси z имеют вид

$$\tau_1(\omega + o_F) + \tau_2(\omega - o_F) = (\tau_1 + \tau_2)\,\omega + (\tau_1 - \tau_2)o_F,$$

или

$$\tau\omega + \tau_F\omega_F, \text{ причем } \tau + \tau_F = 2\tau_1 \text{ — четное число} \quad (z), \tag{86$_1$}$$

тогда как парциальные колебания по x и y имеют вид

$$\tau_1(\omega + o_F) + \tau_2(\omega - o_F) \pm \omega = (\tau_1 + \tau_2 \pm 1)\,\omega + (\tau_1 - \tau_2)\,o_F,$$

или

$$\tau\omega + \tau_F\omega_F, \text{ причем } \tau + \tau_F = 2\,\tau_1 \pm 1 \text{ — нечетное число} \quad (x,\, y). \tag{86$_2$}$$

Следовательно, применяя теперь принцип соответствия, получаем правило для поляризации [41].

Переходам, в которых сумма $n + s$ квантовых чисел n и s изменяется на четное (нечетное) число, соответствуют линии, поляризованные параллельно (перпендикулярно) полю:

$$\begin{aligned} \Delta(n + s) &= \text{четное, } \pi\text{-компоненты,} \\ \Delta(n + s) &= \text{нечетное, } \sigma\text{-компоненты.} \end{aligned} \tag{87}$$

Это соответствует правилу поляризации, найденному Эпштейном [42] эмпирически. Правило поляризации формулировалось также для случая квантования атома по формулам (70), (71) с помощью трех квантовых чисел n_1, n_2, m. В этом случае оно принимает общую для аксиально-симметричных силовых полей форму:

$$\begin{aligned} \Delta m &= \pm 1 \ (\sigma\text{-компоненты}), \\ \Delta m &= 0 \ (\pi\text{-компоненты}). \end{aligned} \tag{88}$$

Из формулы (71) следует, что это правило в случае, когда мы ограничиваемся линейными по F поправками к энергии, дает такие же результаты, как и правило (87), так как тогда $n + s = 2\,n_1 + |\,m\,|$. Однако правило (88) говорит о том, что слабые возмущающие поля, способные полностью нарушить применимость каждого отдельного квантового условия (70), могут и не оказывать заметного влияния на поляризацию линий в эффекте Штарка, так как эта поляризация связана не с каждым из квантовых условий (70) в отдельности, а только с квантовым условием (67).

---

[41] *N. Bohr.* Z. Phys., 1920, 2, 462, в особенности стр. 1 (=2 Aufs., Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, S. 45; см. также Guthrie Lecture.— Proc. Phys. Soc. London, 1923, 35, S. 292. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1, 1970, стр. 247, 380.— *Ред.*).

[42] *P. Epstein.* Ann. Phys., 1916, 51, 184, Anmerk. 4, S. 192.

Перейдем теперь к сравнению с опытом. Для расщепления линий получаем из равенств (82) и (83), вводя сокращенные обозначения

$$o_F = fn, \qquad f = \frac{3h}{8\pi^2 Zem_0} F, \tag{89}$$

формулу

$$\Delta\nu = f(n's' - n''s''). \tag{90}$$

Здесь квантовые числа n', s' относятся к начальному, а n'', s'' — к конечному состоянию (так что при излучении $n' > n''$). Так как s' и s'' могут принимать как положительные, так и равные по абсолютной величине отрицательные значения, то отсюда прежде всего следует: *картина расщепления линии симметрична относительно положения линии в отсутствие поля. Далее, величины расщепления в шкале частот кратны основной единице* f. Не только это правило полностью подтверждается на опыте; наблюдается и полное согласие измеренных поляризованных компонент линий с вычисленными теоретически по формулам (87) и (89). В табл. 1 приведены величины расщеплений линий Бальмера от H_α до H_δ. Слева указаны π-, а справа — σ-компоненты. В столбцах под символом N понимается величина $n's' - n''s''$, определяющая расщепление, причем указаны только компоненты с положительным N, а стрелки обозначают излучение.

Положение линий, вычисленное Шварцшильдом и Эпштейном по правилам (87) и (90), а также интенсивности линий, определенные Крамерсом[43] на основе упомянутого выше фурье-разложения классического движения и принципа соответствия, хорошо согласуются с опытными данными Штарка. Абсолютное значение расщепления также согласуется с теорией в том смысле, что вычисленное по теоретической формуле из величины расщепления значение напряженности поля F в пределах опыта совпадает с экспериментально измеренной напряженностью поля. Штарковские компоненты в спектре гелия, где вследствие более высокого заряда ($Z = 2$) расщепление по формуле (90) оказывается меньшим, чем в спектре водорода, полностью разрешить не удается, но и в этом случае, по Крамерсу, наблюдаемые интенсивности согласуются с картиной неполностью разрешенных расщепленных линий, следующей из теоретических значений интенсивности, вычисленных с помощью принципа соответствия. Вместе с тем здесь мы видим пример того, что, несмотря на принципиальную неопределенность, присущую сделанным на основе принципа соответствия предсказаниям по поводу интенсивности спектральных линий, этот принцип иногда оказывается пригодным для вычисления интенсивностей линий также и в случае малых квантовых чисел. При этом предполагается, что имеется «естественное возбуждение» в смысле § 12, т. е. что распределение возбужденных атомов с одинаковым главным квантовым числом n, но с различными значе-

[43] *H. A. Kramers.* Intensity of Spectral Lines, 1919, см. особенно табл. I—III. Более подробное рассмотрение содержится также в книге А. Зоммерфельда «Строение атома и спектры». М., 1956.

Таблица 1

Расщепление линий Бальмера в электрическом поле

π-Компоненты		σ-Компоненты		π-Компоненты		σ-Компоненты	
$s' \to s''$	N	$s' \to s''$	N	$s' \to s''$	N	$s' \to s''$	N
$H_\alpha (n' = 3 \to n'' = 2)$				$H_\beta (n' = 4 \to n'' = 2)$			
2 → −1	8	2 → 0	6	3 → −1	14	3 → 0	12
2 → 1	4	1 → −1	5	3 → 1	10	2 → −1	10
1 → 0	3	1 → 1	1	2 → 0	8	2 → 1	6
0 → −1	2	0 → 0	0	1 → −1	6	1 → 0	4
				1 → 1	2	0 → −1	2
				0 → 0	0		
$H_\gamma (n' = 5 \to n'' = 2)$				$H_\delta (n' = 6 \to n'' = 2)$			
4 → −1	22	4 → 0	20	5 → −1	32	5 → 0	30
4 → 1	18	3 → −1	17	5 → 1	28	4 → −1	26
3 → 0	15	3 → 1	13	4 → 0	24	4 → 1	22
2 → −1	12	2 → 0	10	3 → −1	20	3 → 0	18
2 → 1	8	1 → −1	7	3 → 1	16	2 → −1	14
1 → 0	5	1 → 1	3	2 → 0	12	2 → 1	10
0 → −1	2	0 → 0	0	1 → −1	8	1 → 0	6
				1 → 1	4	0 → −1	2
				0 → 0	0		

ниями вспомогательного квантового числа s определяется статистическими весами этих состояний.

Это предположение, по-видимому, не выполняется при испускании штарковских компонент в линиях Бальмера атомов, быстро движущихся в каналовых лучах. В этом случае наблюдается асимметрия интенсивности: в зависимости от того, как направлены каналовые лучи — по силовым линиям внешнего поля или против них, интенсивность компонент с частотой, меньшей невозмущенной частоты, становится большей, чем интенсивность компонент с большей частотой, или же наоборот [44]. Как подчеркивал Бор [45] и как видно непосредственно из формулы (90), с точки зрения квантовой теории спектров это равнозначно тому, что в каждом случае те возбужденные состояния, в которых электрический центр орбиты, если смотреть на

[44] *J. Stark.* Die Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig, 1914, S. 40; *H. Lunelund.* Ann. Phys., 1915, **45**, 517.

[45] *N. Bohr.* Philos. Mag., 1915, **30**, 394 (=Abhandlungen über Atombau, Abh. XI, в особенности стр. 112). (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 194.— *Ред.*) Рассматриваемый здесь результат опыта позднее подвергался также обсуждению в работах: *J. Stark.* Jahrb. Radioaktiv., 1920, **17**, 161; *A. Sommerfeld.* Jahrb. Radioaktiv., 1920, **17**, 417; *A. Rubinowicz.* Z. Phys., 1921, **5**, 331.

нее по направлению движения атома, лежит *позади* ядра, встречаются *чаще*, чем состояния, в которых этот центр расположен спереди от ядра. Для теоретического объяснения этой ситуации необходимо, очевидно, располагать более точными знаниями процесса возбуждения.

В заключение, учитывая сомнения в общей справедливости квантовой теории периодических систем, хотя теперь эти сомнения и не могут считаться сколько-нибудь обоснованными, мы обсудим кратко вопрос о том, в какой степени необходимо привлекать классическую механику и делать специальные предположения о форме квантовых условий, чтобы получить результаты относительно эффекта Штарка, блестяще подтверждаемые опытом. Здесь мы прежде всего видим, что при выводе квантовотеоретической формулы для изменения энергии существенным было использование главным образом простых видов движения для векового возмущения, вытекающих из классической механики. Но, кроме того, эта формула получается, с точностью до нормировки квантового числа s, прямо из принципа соответствия. Что же касается этой нормировки, то она, совершенно независимо от частного варианта теории, получается уже из соображений симметрии: естественно считать, что это число может принимать эквидистантные значения, симметричные относительно нуля. Но это оставляло бы сначала открытой также возможность полуцелых значений s. Поэтому представляет интерес то обстоятельство, что результаты опыта позволяют надежно исключить эту возможность (в противном случае, например, в линиях H_α и H_γ не было бы несмещенных σ-компонент). Можно также считать, что надежно исключаются значения $s = \pm n$. В противоположность этому эффект Штарка первого порядка, очевидно, не позволяет делать выводы о том, являются квантовые числа m целыми или полуцелыми, так как здесь имеет место вырождение.

Более конкретные предположения о справедливости механики и правил квантовой теории периодических систем содержатся в результатах, следующих из уравнения (66) для эффекта Штарка второго порядка (квадратичного по F). Соответствующие величины расщепления линий получаются из этого уравнения после подстановки значений (70) для величин действия, определяющих расщепление термов на основе условия для частот. Признаки такого эффекта Штарка были обнаружены Зоммерфельдом [46] в измерениях Такамине и Кокубу, причем было доказано, что теория согласуется с опытом количественно. Тем не менее крайне желательным было бы повторить эти опыты с большей точностью, так как еще нельзя считать установленным, что квантовая теория периодических систем безусловно соответствует действительности во всех деталях.

§ 23. Эффект Штарка и релятивистская поправка

Полученные выше результаты справедливы только в том случае, когда расщепление в эффекте Штарка велико по сравнению с релятивистской тонкой структурой. Хотя на практике проверяется только этот случай,

[46] *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1921, 65, 36.

для теории все же представляет большой интерес картина перехода линий эффекта Штарка в линии релятивистской тонкой структуры при переходе электрических полей от сильных к слабым и в пределе — к отсутствию поля. Ответ на этот вопрос затрудняется прежде всего тем, что атом водорода как механическая система, помещенная в однородное электрическое поле, с учетом релятивистской зависимости массы электрона от скорости, строго говоря, не является многократно периодической, и здесь, как уже было указано Зоммерфельдом [47], разделение переменных невозможно. Однако теория возмущений показывает, что в пренебрежении величинами, имеющими по сравнению с невозмущенным кеплеровым движением порядок второй релятивистской поправки $(\alpha^2Z^2)^2$, квадратичного эффекта Штарка $(f/RZ^2)^2$ или произведения релятивистской поправки на линейный эффект Штарка $\left(\frac{f}{RZ^2}\alpha^2Z^2\right)$, систему можно еще считать многократно периодической. И это справедливо для произвольных значений отношения расщепления в эффекте Штарка к релятивистской поправке $(f/R)/\alpha^2Z^4$, так что в этом приближении можно детально проследить переход от обычного эффекта Штарка к релятивистской тонкой структуре, предполагая правильность общих основ квантовой теории периодических систем.

Эта задача теории возмущений была подробно рассмотрена Крамерсом [48], и важнейшие результаты, полученные им, будут обсуждены ниже. При этом целесообразно использовать канонические переменные. В духе теории возмущений наряду с переменной действия J и угловой переменной w невозмущенного кеплерова движения [уравнения (29) и (19)] здесь можно ввести: в качестве второй пары сопряженных переменных — момент импульса электрона P и отсчитываемую от узла долготу афелия, т. е. угол β между направлением большой оси орбиты и линией пересечения плоскости орбиты и плоскости, проходящей через ядро перпендикулярно направлению поля (линией узлов); в качестве третьей пары сопряженных переменных — составляющую момента импульса Q, параллельную полю, и долготу узла γ, т. е. угол между введенной выше линией узлов и фиксированной осью x, перпендикулярной направлению поля. Тот факт, что определенные таким образом элементы орбиты образуют канонически-сопряженные величины, доказывается в небесной механике путем канонического преобразования отсчитываемых от оси поля полярных координат r, ϑ, φ и соответствующих импульсов p_r, p_ϑ, p_φ к введенным выше переменным. Функция возмущения получается при сложении «релятивистской» функции возмущения (57) и «электрической» функции возмущения eFz для эффекта Штарка:

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 + eFz. \tag{91}$$

---

[47] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, **17**, 506.
[48] *H. A. Kramers.* Z. Phys., 1920, **3**, 199.

В соответствии с общими соображениями § 9 энергия системы в рассматриваемом приближении определяется только вековым возмущением, создаваемым усредненной по периоду обращения электрона, т. е. по угловой переменной w, функцией возмущения $\overline{H}_1$. Усреднение релятивистской части функции (91) было уже проведено в § 21 и дало результат (58). Усреднение второго члена функции (91) в соответствии с выкладками предыдущего параграфа дает сначала $^3/_2 eF\mathfrak{a}_z$, а задача о том, как выразить $\mathfrak{a}_z$ через введенные здесь канонические переменные, сводится затем к чисто геометрической задаче. В целом мы, наконец, получаем

$$\overline{H}_1 = -Rh^5 \frac{\alpha^2 Z^4}{J^4}\left(\frac{J}{2\pi P} - \frac{3}{4}\right) + \frac{1}{h} f J^2 \sin\beta \sqrt{\left(1 - \frac{Q^2}{P^2}\right)\left(1 - \frac{4\pi^2 P^2}{J^2}\right)}, \tag{92}$$

причем α — постоянная тонкой структуры (46), а f — пропорциональная напряженности поля F величина, определенная формулой (89). Для векового возмущения справедливы канонические уравнения движения, соответствующие механической системе с двумя степенями свободы:

$$\begin{aligned} \frac{DP}{Dt} &= -\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial \beta}, & \frac{DQ}{Dt} &= -\frac{\partial \overline{H}_1}{\partial \gamma} = 0, \\ \frac{D\beta}{Dt} &= \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial P}, & \frac{D\gamma}{Dt} &= \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial Q}. \end{aligned} \tag{93}$$

Самое главное теперь заключается в том, что вследствие аксиальной симметрии системы $\overline{H}_1$ не зависит от γ и наряду с интегралом энергии $\overline{H}_1 = \mathrm{const}$ существует еще интеграл $Q = \mathrm{const}$ для составляющей результирующего импульса, параллельной полю. Поэтому механическая система с двумя степенями свободы, к которой приводят в нашем случае вековые возмущения, формально полностью соответствует центральному движению. Таким образом, добавляемые к равенству $J = nh$ квантовые условия имеют вид:

$$\oint P\, d\beta = k^* h, \qquad \int_0^{2\pi} Q\, d\gamma = 2\pi Q = mh. \tag{94}$$

В первом интеграле, в зависимости от того, получается ли при фиксирован ном Q из интеграла энергии (92) замкнутая или периодическая по β с периодом 2π «кривая P, β», следует выполнять интегрирование по этой замкнутой кривой или по β от $\beta = 0$ до $\beta = 2\pi$. В исчезающем внешнем поле, очевидно, вследствие релятивистского вращения перигелия реализуется только последний случай и квантовое число k^* совпадает здесь с квантовым числом k, применяемым в теории тонкой структуры. По соображениям геометрии при заданном n должны всегда выполняться условия:

$$0 \leqslant k^* \leqslant n, \qquad -n \leqslant m \leqslant n. \tag{94'}$$

Эти условия, очевидно, однозначно определяют энергию стационарных состояний через квантовые числа n, k^*, m, и поэтому в рассматриваемом

приближении получаются также резкие компоненты линий для всего перехода от «слабых» электрических полей, для которых $(f/R) \ll \alpha^2 Z^4$, к «сильным» полям, когда $(f/R) \gg \alpha^2 Z^4$. Эти компоненты, кроме того, обладают еще определенной поляризацией. Действительно, ввиду цикличности координаты γ основная частота ω_m, соответствующая квантовому числу m, представляет в разложении Фурье для движения только равномерное вращение, наложенное на движение с основными частотами ω_n и ω_{k^*}. Поэтому на основе принципа соответствия для нашей системы, как и для всякой аксиально-симметричной системы, получаются, в согласии с выводами Рубиновича, правила отбора и поляризации (88):

$$\Delta m = 0, \qquad \pi\text{-компоненты},$$
$$\Delta m = \pm 1, \qquad \sigma\text{-компоненты}.$$

Следует еще заметить, что по общему свойству электрических полей (см. § 11) энергия системы зависит только от абсолютного значения и не зависит от знака квантового числа m.

Прежде чем перейти к рассмотрению общего случая, остановимся на предельных, в определенном выше смысле, случаях слабых или сильных полей. В случае слабых полей энергию, очевидно, можно разлагать в ряд по степеням $(f/R)/\alpha^2 Z^4$. Теперь легко видеть, что первый член этого ряда должен исчезать и в очень слабых полях должен проявляться только квадратичный относительно напряженности поля эффект Штарка. Действительно, линейный относительно выражения $(f/R)/\alpha^2 Z^4$ член ряда для энергии в соответствии с общими правилами теории возмущений следует, очевидно, получать путем усреднения функции возмущения не только по периоду обращения электрона на орбите, но и по релятивистской прецессии перигелия. Но это усреднение, очевидно, дает в результате нуль, так как вместе с перигелием прецессию совершает и электрический центр орбиты [в выражении (92) переменная β в случае релятивистской кеплеровой орбиты равномерно изменяется от 0 до 2π]. Для квадратичных по F поправок к энергии порядка $hf\,\frac{f/R}{\alpha^2 Z^4}$, проявляющихся в слабых полях, Крамерс [49] получил формулу

$$\Delta E_{n,k,m} = -\frac{9}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^8 \frac{c^2 F^2}{Z^6 e^{10} m_0^3}\, n^5 k\,(n^2 - 2k^2 + m^2). \tag{95}$$

Вместе с этим изменением энергии происходит прецессия атома вокруг направления поля с частотой, получаемой путем дифференцирования формулы (89) по m и деления результата на h. Кроме этого изменения энергии под действием внешнего поля в движении атома возникают еще новые виды колебаний. Амплитуды их можно вычислить по общим формулам § 16 [уравнение (120)], если положить там $\nu = 0$. В первом приближении, т. е. с амплитудами относительной величины $(f/R)/\alpha^2 Z^4$, появляются ко-

[49] Эта формула есть уже в диссертации Крамерса (см. прим. 20).

лебания с частотами, равными сумме или разности частот, имеющихся в невозмущенном релятивистском кеплеровом движении. Эти частоты соответствуют переходам, в которых квантовое число k изменяется на ± 2 или 0. Об этом нарушении правил отбора (60) для квантового числа k в электрических полях уже говорилось в § 21 при обсуждении вопроса об интенсивности линий тонкой структуры.

В другом предельном случае — случае сильных полей, пренебрегая сначала релятивистскими поправками, мы получаем, по Крамерсу, из условия (24) выражение для энергии, при соответствующей нормировке квантовых чисел сопадающее с ранее выведенным другим методом выражением $\Delta E = fns$. Для сильных полей можно произвести разложение в ряд по степеням $\alpha^2 Z^4/(f/R)$, и тогда в следующем приближении получится не зависящая от напряженности поля поправка того же порядка величины, что и релятивистская тонкая структура. Эта поправка равна среднему значению первого (релятивистского) числа выражения (92), вычисленному с помощью рассмотренного выше векового движения при эффекте Штарка (во всех случаях, кроме обсуждаемого ниже случая $m = 0$). В общем случае она выражается через эллиптический интеграл и зависит не только от квантового числа эффекта Штарка s, но и от квантового числа момента импульса m. В этом заключается причина устойчивости условия стационарного состояния, соответствующего этому квантовому числу, о чем говорилось в предыдущем параграфе.

Особыми свойствами обладают в случае сильных полей те механические орбиты, для которых параллельная полю составляющая момента импульса обращается в нуль ($Q = 0$). Если совсем не учитывать релятивистские поправки, то в этом случае в соответствии с выражением (92) мы получаем такое движение, когда момент импульса электрона P проходит через 0, а эксцентриситет орбиты — через 1, и орбита приобретает вид прямой линии (для $Q \neq 0$ это исключено с самого начала, так как $P \geqslant |Q|$). Так как в общем случае частота обращения электрона ω и частота векового возмущения для эффекта Штарка o_F несоизмеримы, то в момент времени, когда P обращается в нуль, электрон неограниченно приближается к перигелию. Но это означает, что в случае $Q = 0$ при эффекте Штарка электрон может подойти к ядру как угодно близко. Правда, если учесть релятивистские поправки, то получится, что и в этом случае электрон не может приблизиться к ядру неограниченно, но минимальное расстояние электрона от ядра оказывается очень малым. И в этом случае, как подчеркнул Бор [50], классическая реакция излучения становится сравнимой с кулоновскими силами в атоме, так что здесь, возможно, мы выходим за пределы применимости обычных принципов квантовой теории.

Поэтому с точки зрения упомянутых в § 21 доводов за исключение осцилляторной орбиты $k = 0$ в теории тонкой структуры, по-видимому, следует вообще исключить значение $m = 0$ как не соответствующее

[50] *N. Bohr*, Q. d. L., Teil II, S. 107, а также стр. 132, примечание.

стационарному состоянию[50]:

$$m \neq 0. \tag{94''}$$

Это необходимо уже потому, что в эффекте Штарка, как показывает опыт, нереализуемым осцилляторным орбитам соответствуют два состояния $s = + n$ и $s = - n$ (в обоих случаях $m = 0$), тогда как в теории тонкой структуры или в слабых полях имеется только одна осцилляторная орбита $k = 0$ ($m = 0$). Поэтому мы не можем исключать одни только осцилляторные орбиты, так как термодинамика требует, чтобы число стационарных состояний при переходе от слабых полей к сильным не изменялось. Этому требованию удовлетворяет правило исключения $m \neq 0$, так как в соответствии с ним каждое стационарное состояние с главным квантовым числом n в отсутствие вырождения распадается на $n(n+1)$ состояний. Поэтому Бор[51] предположил, что этому числу пропорционален статистический вес g_n n-квантового состояния атома водорода:

$$g_n = h^3 n (n + 1). \tag{96}$$

Однако этот вопрос еще нельзя считать выясненным, так как в случае скрещенных электрического и магнитного полей такое предположение в рамках квантовой теории периодических систем приводит к противоречиям. Как будет подробнее разъяснено в § 26, трудности, связанные с тем, что при применении правил квантования теории периодических систем появляются орбиты, на которых электрон неограниченно приближается к ядру, по-видимому, вообще не могут быть преодолены в рамках этой теории и существенно выходят за ее пределы.

Если мы рассмотрим теперь переход от слабых полей к сильным в общем случае, то энергия при этом, как следует из формул (92) и (94), будет выражаться через эллиптический интеграл. Только в особом случае перпендикулярной полю круговой орбиты, когда $|m| = n$, $k = n$ и всякое вековое возмущение исчезает, всегда выполняются равенства $|Q| = P = J = \text{const}$, и линейный относительно F эффект Штарка не существует. (В нормальном состоянии $n = 1$ этот случай к тому же вследствие запрета $m \neq 0$ является единственно возможным.) Что касается общего случая, то мы приведем здесь важнейший результат вычислений Крамерса, касающийся сопоставления термов в слабых полях термам в сильных полях. Этот результат выражается уравнением

$$s = n - 2k + |m|, \tag{97}$$

которое показывает, в какой терм эффекта Штарка (83) переходит при возрастании поля каждый терм тонкой структуры (53) при данном значении квантового числа составляющей импульса m, параллельной полю. При этом всегда выполняется условие

$$|m| \leqslant k \leqslant n, \tag{97'}$$

---

[51] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, S. 144.

откуда также следуют неравенства:

$$-(n-|m|) \leqslant s \leqslant n-|m|, \quad |m| \leqslant n-|s|. \tag{97''}$$

Кроме того, разность чисел m и $n+s$ всегда должна быть четной. Это согласуется с результатами, полученными при квантовании эффекта Штарка методом разделения переменных. Для $k=|m|=n$ в соответствии с уравнением (97) получается $s=0$ в согласии с тем, что было сказано выше об этом частном случае.

Приведенные выше результаты полностью основываются на квантовой теории периодических систем. Аналогия рассмотренного здесь «электрического превращения» с «магнитным превращением» в эффекте Пашена — Бака, о котором будет сказано ниже, позволяет предполагать не только то, что в этих случаях отклонения от теории периодических систем существуют, но и то, в каком направлении эти отклонения происходят. В частности, на основании этой аналогии можно предполагать, что справедливо следующее правило сумм: *сумма значений энергии всех стационарных состояний с одинаковыми значениями n и m при переходе от слабых полей к сильным в рассмотренном здесь приближении*[52] *не зависит от напряженности поля.*

Это согласуется с тем, что при заданных n и $|m|$ квантовое число s в соответствии с неравенствами (97″) принимает столько же положительных, сколько и отрицательных значений, так что обыкновенные термы эффекта Штарка действительно не дают вклада в рассматриваемую сумму. Кроме того, как говорилось выше, для «самого внешнего» терма $|m|=k=n$, где заданным значениям m и n отвечает только один терм, исчезает и линейный эффект Штарка. Напротив, если предположение о «правиле сумм» верно, то в слабых полях должны появляться отклонения от формулы (95) уже для квадратичных относительно F термов.

Этого требует также общая взаимосвязь между изменением энергии атома при эффекте Штарка и вероятностями перехода для компонент линий, установленная в § 16 при рассмотрении дисперсионной формулы Крамерса. Правда, так как там предполагалось, что вырождение отсутствует, то выражения (124′), (124″) для индуцированного электрическим полем дипольного момента и изменения энергии в атоме водорода непосредственно можно применять только в слабых (в указанном выше смысле) полях. В этом случае суммы в выражении (124′) можно разбить на две части, одна из которых относится к таким переходам невозмущенного атома, в которых главное квантовое число n не изменяется и изменяется (на 1) только квантовое число тонкой структуры k, тогда как во второй части содержатся остальные члены, соответствующие переходам

---

[52] См. начало этого параграфа. Поправками порядка $\left(\frac{f}{RZ^2}\right)^2$ и $\frac{1}{RZ^2}\alpha^2 Z^2$ мы всюду пренебрегаем.

с изменением главного квантового числа. Этим способом мы получаем:

$$\Delta E_{n,k,m} = \Delta E^{(1)}_{n,k,m} + \Delta E^{(2)}_{n,k,m}, \tag{98}$$

$$\Delta E^{(1)}_{n,k,m} = -\frac{1}{2}F^2\frac{1}{2h}\left(\frac{|\mathfrak{a}_{n,m,k+1\to n,m,k}|^2}{\nu_{n,m,k+1\to n,m,k}} - \frac{|\mathfrak{a}_{n,m,k\to n,m,k-1}|^2}{\nu_{n,m,k\to n,m,k-1}}\right), \tag{98'}$$

$$\Delta E^{(2)}_{n,k,m} = -\frac{1}{2}F^2\frac{1}{2h}\left(\sum_{\substack{n'>n_1\\ k'=k+1,\,k-1}} \frac{|\mathfrak{a}_{n',m,k'\to n,m,k}|^2}{\nu_{n',m,k'\to n,m,k}} - \right.$$

$$\left. - \sum_{\substack{n'<n,\\ k'=k\pm 1}} \frac{|\mathfrak{a}_{n,m,k\to n',m,k'}|^2}{\nu_{n,m,k\to n',m,k'}}\right). \tag{98''}$$

Векторные амплитуды в этих формулах в соответствии с уравнением (122) § 16 связаны с вероятностями перехода A. Далее, как было там обосновано, следует рассматривать только π-компоненты. Для $|m| = k$ не следует учитывать вклад невозможного уже больше перехода $n, m, k \to n, m, k-1$; это справедливо и для ограничения значений k условием $k \leqslant n$ и значений n условием $n \geqslant 1$. В качестве частот ν следует брать величины, полученные из условия частот и значений энергии релятивистской тонкой структуры. Поэтому частоты, появляющиеся в первой части $\Delta E_{n,m,k}$, по порядку величины равны частотам релятивистского вращения перигелия, а относительное изменение энергии $\Delta E^{(1)}_{n,m,k}$ имеет порядок $\frac{f}{RZ^2}\frac{f/R}{\alpha^2 Z^4}$. Таким образом, эти частоты относятся к тому эффекту, который по теории периодических систем выражается формулой Крамерса (95). Напротив, члены $\Delta E^{(2)}_{n,m,k}$ по относительной величине имеют одинаковый порядок с квадратичным эффектом Штарка $(f/RZ^2)^2$, рассмотренным в предыдущем параграфе; но здесь мы ими пренебрегаем. Однако при этом следует подчеркнуть, что в общем случае эти члены могут оказаться существенными только в слабых полях. И только в особом случае состояний $|m| = k = n$, где, как мы видели, обусловленное релятивистской тонкой структурой электрическое превращение отсутствует, можно ожидать, что эти выражения останутся справедливыми также и для сильных полей. В случае $n = 1$ они дают также значение диэлектрической проницаемости атома водорода в нормальном состоянии.

Вообще говоря, эти соображения могут приобрести ценность только в том случае, если удастся построить теорию, которая позволила бы определить точные значения вероятностей перехода для линий водорода и компонент их тонкой структуры. Но *одно* свойство изменения энергии $\Delta E^{(1)}_{n,k,m}$ можно указать из формул (98) непосредственно, даже не зная точных значений $\mathfrak{a}$. Именно, в соответствии с формулой (98′) при заданных n и m имеем

$$\sum_{k=|m|}^{n} \Delta E^{(1)}_{n,k,m} = 0, \tag{99}$$

так как при суммировании все члены здесь взаимно уничтожаются. Это соотношение, очевидно, следует из сформулированного нами выше более общего правила сумм и потому, по-видимому, свидетельствует в пользу справедливости этого правила.

К сожалению, экспериментальное исследование квадратичного эффекта Штарка, величина которого сопоставима с релятивистской тонкой структурой, затрудняется тем, что при рассматриваемых условиях происходит уширение линий. Аналогия для рассмотренного здесь электрического превращения, относящаяся к спектрам более сложных атомов, обсуждается в § 27 и далее.

§ 24. Эффект Зеемана

По сравнению с эффектом Штарка ситуация в случае, когда атом излучает в магнитном поле, более проста в том отношении, что результат действия магнитного поля в значительно большей мере не зависит от частных предположений, касающихся модели атома. Поэтому понятно, что сразу после того, как Зееман открыл расщепление спектральных линий при воздействии магнитного поля на излучающую среду, Г. Лоренц объяснил это явление на основе электронной теории, применяя для источника монохроматического света модель классического гармонического осциллятора. Как известно, он получил при этом результат, что в магнитном поле спектральная линия с частотой ν расщепляется на три компоненты, из которых две, σ-компоненты с частотами $\nu + o_H$ и $\nu - o_H$, обладают в продольном направлении левой и соответственно правой круговыми поляризациями, а третья, π-компонента, имеет первоначальную частоту ν. Расщепление o_H при этом дается формулой

$$o_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \tag{100}$$

где e и m_0 — заряд и масса осциллирующей частицы, H — напряженность внешнего магнитного поля. И действительно, многие спектральные линии, в частности линии спектра водорода, в магнитном поле расщепляются в «триплет Лоренца», что и называется «нормальным эффектом Зеемана». При этом поляризация σ-компонент отвечает отрицательному знаку излучающего свет осциллирующего заряда и значения отношения e/m_0, вычисленные из величины расщепления по формуле (100), для этих спектральных линий хорошо совпадают со значениями e/m_0 для электрона, найденными другим путем. Таким образом, эффект Зеемана дал первое надежное указание на то, что испускание спектральных линий следует связывать с движением электронов.

Обобщение результата Лоренца основывается на теореме Лармора [53], вывод которой мы приводим ниже, исходя из следующих предпосылок.

---

[53] *J. J. Larmor*. Ether and matter. Cambridge, 1900, p. 341; см. также Philos. Mag., (5), 1897, 44, 503.

Рассмотрим атом, состоящий из ядра, движением которого ввиду его большой массы можно пренебречь, и некоторого количества электронов, обладающих одним и тем же значением отношения e/m_0 и взаимодействующих так, что силы зависят только от относительных расстояний между ними. Таким образом, мы не учитываем ни магнитного взаимодействия, зависящего от скоростей частиц, ни релятивистской зависимости массы частиц от скорости. Легко видеть, что в рассматриваемые здесь системы как частный случай входит и гармонический осциллятор Лоренца. Теорема Лармора гласит: действие магнитного поля заключается просто в том, что на движение частицы накладывается вращение вокруг оси, проходящей через ядро параллельно полю, с угловой скоростью

$$\mathfrak{w}_m = -\frac{e}{2m_0c}\mathfrak{H}, \tag{100'}$$

т. е. с частотой, определяемой по формуле (100). И мы прибавим к этому, что, как показал Ланжевен [54], также и в переменном во времени магнитном поле с учетом появляющихся при этом индукционных электрических полей на первоначальное движение атома просто накладывается кинематически возможное движение твердого тела с мгновенной угловой скоростью, по величине и направлению определяемой именно формулой (100′). В частности, при постепенном (адиабатическом) включении магнитного поля в заданном направлении размеры орбит частиц не изменяются. Однако в то время как на быстроту изменения напряженности поля $\mathfrak{H}$ (по величине и направлению) никаких ограничений не накладывается, сама напряженность магнитного поля не должна быть слишком большой, т. е. скорость дополнительного вращения $[\mathfrak{w}_m\,\mathfrak{r}]$ должна быть настолько мала по сравнению с первоначальной скоростью частиц v, чтобы величинами порядка $([\mathfrak{w}_m\mathfrak{r}]/v)^2$ можно было пренебрегать. Это условие выполняется во всех наблюдаемых спектроскопических эффектах при практически достижимых напряженностях поля. К вопросу о теоретическом вычислении поправки, пропорциональной квадрату напряженности поля H, мы еще вернемся ниже.

При указанных выше предпосылках теорема Лармора доказывается следующим образом. В магнитном поле на каждую частицу в атоме, радиус-вектор которой относительно ядра равен $\mathfrak{r}_i$ и скорость $\mathfrak{v}_i = \dot{\mathfrak{r}}_i$, действует прежде всего сила Лоренца

$$\mathfrak{K}_i = \frac{e}{c}[\mathfrak{v}_i\mathfrak{H}].$$

В переменном магнитном поле к ней прибавляется еще сила $e\mathfrak{E}$, действующая со стороны индуцированного электрического поля $\mathfrak{E}$. Пусть $\mathfrak{A}$ — векторный потенциал, определяющий магнитное поле с помощью уравнения

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}.$$

---

[54] *P. Langevin*. Ann. Phys., 1905, 5, 70.

Тогда напряженность индуцированного электрического поля будет равна

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t},$$

где дифференцирование по времени производится в фиксированной точке пространства. Но в однородном магнитном поле (где $\mathfrak{H}$ не зависит от пространственных координат) векторный потенциал можно взять в виде

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2}[\mathfrak{H}\mathfrak{r}],$$

так что полная сила, действующая на i-ю частицу в атоме, принимает значение

$$\mathfrak{K}_i = \frac{e}{c}\{2[\mathfrak{v}_i\mathfrak{H}] + [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{H}}]\}. \quad (101а)$$

С другой стороны, в жесткой системе отсчета, вращающейся с (переменной по величине и направлению) угловой скоростью $\mathfrak{w}$, кроме не учитываемой здесь пропорциональной квадрату $\mathfrak{w}$ центробежной силы каждое мгновение действует «фиктивная сила», для i-й частицы с массой m_0 определяемая формулой

$$\mathfrak{K}_i = m_0\{2[\mathfrak{v}_i\mathfrak{w}] + [\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{w}}]\}. \quad (101б)$$

В этой формуле первое слагаемое выражает силу Кориолиса, тогда как второе возникает вследствие переменности $\mathfrak{w}$. Видно, что обе дополнительные силы (101а) и (101б) точно компенсируют друг друга для всех частиц, если все эти частицы обладают одинаковым отношением e/m_0 и если $\mathfrak{w}$ в каждый момент имеет значение (100′). Если еще силы взаимодействия между частицами зависят только от расстояний между ними, то, поскольку при наложении движения типа движения твердого тела эти силы не изменяются, при движении, определяемом теоремой Лармора — Ланжевена, уравнения механики в каждый момент времени действительно выполняются в рассматриваемом приближении. Как нетрудно видеть, теорема Лармора остается справедливой и в том случае, когда имеется еще одно аксиально-симметричное силовое поле, параллельное магнитному полю. По поводу знака угловой скорости $\mathfrak{w}_m$ следует заметить, что в формулу (100′) с учетом отрицательного знака заряда электрона необходимо подставить $e = -|e|$. В дальнейшем под e будем понимать положительную величину и будем полагать

$$\mathfrak{w}_m = +\frac{e}{2m_0c}\mathfrak{H}. \quad (100'')$$

Определим теперь еще изменение энергии системы при адиабатическом включении поля $\mathfrak{H}$. Так как в соответствии со сказанным выше размеры орбит, а вместе с ними и потенциальная энергия системы на основании только что доказанной теоремы не изменяются, то для полного

изменения энергии системы ΔE будем иметь

$$\Delta E = \sum_i \frac{1}{2} m_0 (\mathfrak{v}_i + [\mathfrak{w}\mathfrak{r}_i])^2 - \sum_i \frac{1}{2} m_0 \mathfrak{v}_i^2,$$

или, если пренебречь величинами, пропорциональными $\mathfrak{w}^2$,

$$\Delta E = \sum_i m_0 (\mathfrak{v}_i [\mathfrak{w}\mathfrak{r}_i]) - \sum \mathfrak{w} (m_0 [\mathfrak{r}_i \mathfrak{v}_i]).$$

Но величина $\sum_i m_0 [\mathfrak{r}_i \mathfrak{v}_i]$ равна полному моменту импульса системы $\mathfrak{P}$, и мы получаем

$$\Delta E = (\mathfrak{w}\mathfrak{P}) = + \frac{e}{2m_0 c} (\mathfrak{H}\mathfrak{P}) = + \frac{e}{2m_0 c} HQ = 2\pi o_H Q. \qquad (102)$$

Здесь Q — параллельная полю составляющая момента импульса системы, o_H — частота «ларморовой прецессии» (100). Это выражение для изменения энергии атома в поле можно написать еще в несколько другом виде, если ввести магнитный момент атома:

$$\mathfrak{M} = - \frac{e}{2c} \sum_i [\mathfrak{r}_i \mathfrak{v}_i] = - \frac{e}{2m_0 c} \mathfrak{P}, \qquad (103)$$

который, согласно электронной теории, определяет магнитное поле самого атома на больших расстояниях от него. (Знак минус соответствует отрицательному заряду электрона.) Тогда в соответствии с формулой (102) изменение энергии атома в магнитном поле равно потенциальной энергии прямого магнита с таким же моментом $\mathfrak{M}$, помещенного в это поле, а именно:

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H}). \qquad (104)$$

Опираясь на теорему Лармора, мы можем теперь с помощью принципа соответствия показать, к каким результатам ведет квантовая теория при рассмотрении эффекта Зеемана. При этом существенно как то, что частота Лармора o_H не зависит не только от ориентации атома в поле, но и вообще от конфигурации электронных орбит в атоме, так и то, что первоначальные основные частоты движения в атоме $\nu_\varkappa$ не изменяются при наложении вращения. Учитывая это и используя соотношение для разности энергий соседних орбит, требуемое принципом соответствия:

$$\delta E = \sum_\varkappa \nu_\varkappa \delta J_\varkappa + o_H \delta J_H,$$

где $J_\varkappa$ — переменные действия, характеризующие атом в отсутствие поля; J_H — переменная действия, соответствующая ларморовой частоте, получаем, что в нашем случае изменение энергии атома в поле ΔE выражается простой формулой

$$\Delta E = o_H J_H + \text{const}. \qquad (105)$$

Аддитивная постоянная здесь может включать в себя, кроме напряженности поля H, только универсальные постоянные. Далее, каждое существующее в отсутствие магнитного поля колебание электрического момента атома с частотой ν_τ при наложении вращения расщепляется на левое и правое круговые колебания в плоскости, перпендикулярной оси поля, с частотами $\nu_\tau + o_H$ и $\nu_\tau - o_H$ и на колебание, параллельное оси поля, с неизмененной частотой ν_τ. Поэтому принцип соответствия в применении к изменениям квантового числа m, сопоставленного ларморовой частоте o_H по формуле

$$J_H = mh,$$

дает для переходов, связанных с излучением, многократно уже приводившиеся правила отбора и поляризации (88). Эти правила вместе с условием частот $h\nu = E' - E''$ приводят на основании формулы (105) к результату, что каждая спектральная линия в присутствии магнитного поля расщепляется на триплет Лоренца. Таким образом, нормальный эффект Зеемана для спектральных линий следует и из квантовой теории, и притом без каких-либо особых предположений о форме условий состояния, а только на основании принципа соответствия и теоремы Лармора.

Этот простой результат таит в себе большие трудности, так как в действительности многие спектральные линии, испускаемые атомами, в магнитном поле расщепляются более сложным образом, чем в случае триплета Лоренца, и возникает так называемый «аномальный эффект Зеемана». Отсюда на основании принципа соответствия приходится делать вывод, что теорема Лармора в этих случаях нарушается. На первый взгляд можно было бы подумать, что причина этого нарушения кроется в неучтенных при выводе теоремы Лармора поправках, обусловленных, например, релятивистскими эффектами и внутренними магнитными силами взаимодействия между электронами. Однако более точная оценка этих эффектов показывает, что в случае, когда классическая электронная теория и обычные принципы квантовой теории позволяют определить эти эффекты правильно хотя бы по порядку величины, они оказываются слишком малыми для того, чтобы ими можно было пытаться объяснить наблюдаемые типы расщепления линий. Скорее всего здесь дело заключается в более последовательном отказе от известных нам принципов, и мы, возможно, еще далеки от полного физического выяснения причины несостоятельности теории.

Эти вопросы мы обсудим подробнее в разд. III (§ 27 и далее), а здесь ограничимся нормальным эффектом Зеемана, который реализуется, в частности, в спектрах атома с одним-единственным электроном, по крайней мере в не очень слабых полях. Сначала рассмотрим кинематический смысл переменной действия J_H. При этом будем опираться на принцип адиабатичности и на вытекающую из классической теории формулу (102) для изменения энергии атома в поле. Сравнивая формулы (102) и (105), видим, что величина J_H может отличаться только аддитивной постоянной от параллельной полю составляющей Q результирующего момента импульса

атома, умноженной на 2π. Поэтому всегда можно положить

$$Q = m \frac{h}{2\pi}, \tag{106}$$

причем последовательные значения m отличаются друг от друга на единицу. Из соображений симметрии необходимо далее потребовать, чтобы число m принимало значения, симметричные относительно нуля, т. е. либо целые, либо полуцелые. Как будет показано позднее, хотя квантовые условия теории периодических систем допускают для m только целые значения, в случае водородоподобных атомов известные до сих пор результаты опыта все же не позволяют сделать выбор между этими двумя возможностями. Однако наш результат необходимо еще уточнить, поскольку в выражениях (102) и (105) были опущены квадратичные по напряженности поля величины, и в формулах для Q, вытекающих из этих выражений, осталась еще неопределенной величина, пропорциональная напряженности поля. Однако принцип адиабатичности требует, чтобы мы понимали под Q составляющую момента импульса в системе координат, вращающейся вместе с атомом с ларморовой частотой o_H, так как только эта составляющая обладает требуемой адиабатической инвариантностью. Для ясности надо заметить, что небольшое изменение составляющей момента импульса (и магнитного момента), параллельной полю, при ларморовой прецессии приводит к диамагнетизму.

Как и вообще в случае полей с аксиальной симметрией, правила отбора и поляризации для квантового числа m при эффекте Зеемана можно обосновать, как показали Бор и Рубинович, не только с помощью принципа соответствия, но и с помощью закона сохранения момента импульса при излучении света. Подробное исследование баланса момента импульса в атоме при излучении во внешнем магнитном поле проведено Г. Лоренцем [55].

При изложении квантовой теории эффекта Зеемана мы не следовали историческому ходу событий. Первые квантовотеоретические работы Зоммерфельда [56] и Дебая [57], посвященные эффекту Зеемана, были основаны на применении канонической формы уравнений движения атома в магнитном поле и на возможности разделения переменных. О канонической форме уравнений движения системы частиц в присутствии магнитного поля более подробно сказано в «Handbuch der Physik», Bd. 5 [58]. Если L_0 $(q, \dot{q})$ будет функцией Лагранжа в отсутствие поля, то с учетом магнитных сил следует положить

$$L_1 = L_0 - \sum_i \frac{e}{c} (\mathfrak{v}_i \mathfrak{A}), \tag{107}$$

причем суммирование производится по всем частицам системы, $\mathfrak{A}$ — векторный потенциал поля, а отрицательный знак отвечает заряду элек-

[55] *H. A. Lorentz.* Handbuch der Radiologie, 1925, Bd. VI, S. 141.
[56] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, 17, 491.
[57] *P. Debye.* Phys. Z., 1916, 17, 507.
[58] См. также *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, § 5.

трона. Поэтому импульсы, сопряженные пространственным координатам q, изменяют в присутствии поля кинематический смысл:

$$p_\varkappa = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\varkappa} = p_\varkappa^0 - \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\varkappa} \sum_i \frac{e}{c} (\mathfrak{v}_i \mathfrak{A}). \tag{108}$$

Учитывая, что дополнительные члены в L_0 линейны по $\dot{q}$, получаем

$$\sum_\varkappa \dot{q}_\varkappa \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\varkappa} (L - L_0) = L - L_0.$$

Отсюда для функции Гамильтона следует

$$H(p, q) = \sum_\varkappa \dot{q}_\varkappa \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\varkappa} - L = \sum_\varkappa \dot{q}_\varkappa \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\varkappa} - L_0 = H_0(p^0, q).$$

Таким образом, функция Гамильтона во всех случаях точно равна энергии системы.

Пренебрегая далее величинами второго порядка в векторном потенциале $\mathfrak{A}$, получаем

$$H(p, q) = H_0(p, q) - \sum_\varkappa \frac{\partial H_0}{\partial p_\varkappa^0} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\varkappa} (L - L_0) =$$
$$= H_0(p, q) - \sum_\varkappa \dot{q}_\varkappa \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\varkappa} (L - L_0) = H_0(p, q) - (L - L_0)$$

и, наконец,

$$H(p, q) = H_0(p, q) + \sum_i \frac{e}{c} (\mathfrak{v}_i \mathfrak{A}). \tag{109}$$

Заметим, что вообще усредненное по времени значение $e/c\,(\mathfrak{v}_i \mathfrak{A})$ за один оборот электрона равно потоку индукции B через его орбиту, умноженному на $-e\omega/c$ (ω — частота обращения частицы).

В частности, если магнитное поле однородно, то, как и раньше, можно положить

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{H} \mathfrak{r}],$$

и мы получаем

$$H(p, q) = H_0(p, q) + \sum_i \frac{e}{2c} (\mathfrak{H}\, [\mathfrak{r} \mathfrak{v}_i]). \tag{110}$$

Если мы введем пространственные полярные координаты с осью, направленной по полю, и затем наряду с относительными азимутами частиц $\varphi_i - \varphi_{i'}$ $(i \neq i')$ еще абсолютный азимут $\varphi = \varphi_1$, то в отсутствие поля импульсными координатами, сопряженными углам $\varphi_2, \ldots, \varphi_n$, будут моменты импульса $p_{\varphi_i} = m_0 r^2 \dot{\varphi}_i$ $(i = 2, \ldots, n)$ относительно оси поля, а сопряженной азимуту φ_1 окажется составляющая результирующего

момента импульса атома, параллельная полю:

$$(p_\varphi)_0 = \sum_{i=1}^{n} m_0 r^2 \dot{\varphi}_i.$$

При этом релятивистские поправки пока не учитываются. В этом случае из формулы (108) нетрудно видеть, что в присутствии поля изменяется кинематический смысл только одной координаты p_φ. Действительно, в соответствии с формулами (108) и (100″) имеем

$$p_\varphi = (p_\varphi)_0 - \frac{e}{2c} |\mathfrak{H}| r^2 = m_0 r^2 (\dot{\varphi} - |\mathfrak{w}_m|).$$

Таким образом, p_φ есть момент импульса в системе отсчета, вращающейся с частотой ларморовой прецессии. В рассматриваемом приближении можно, очевидно, в умножаемых на $\mathfrak{H}$ членах писать также p_φ вместо $(p_\varphi)_0$. Тогда координата φ будет циклической, а p_φ — постоянным, и из формулы (100) непосредственно имеем

$$H(p, q) = H_0(p, q) + \frac{e|\mathfrak{H}|}{2m_0 c} p_\varphi. \tag{110″}$$

В соответствии с найденными ранее результатами к условиям состояния в отсутствие поля добавляется еще условие

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, d_\varphi = 2\pi p_\varphi = mh. \tag{106′}$$

При этом значение поправки к энергии $\Delta E = H - H_0$, получаемое отсюда, также совпадает с выведенным ранее выражением (102).

Рассмотрим теперь подробнее атом с одним электроном. Не приводя доказательств, скажем, что в этом случае задача о действии однородного магнитного поля на механическую систему, соответствующую такому атому, допускает разделение переменных в сферических координатах r, ϑ, ψ, отсчитываемых от оси, параллельной полю. И это, как показал Зоммерфельд [59], остается в силе также при учете релятивистских поправок. Поэтому в соответствии с квантовой теорией многократно периодических систем условия, определяющие состояния в этом случае, принимают вид:

$$\oint p_r \, dr = n_r h, \qquad \oint p_\vartheta \, d\vartheta = n_\vartheta h, \qquad \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = 2\pi p_\varphi = mh. \tag{111}$$

Рассматривая предельный случай исчезающе малого поля, легко показать, что введенные здесь квантовые числа n_r, n_ϑ, m связаны с главным квантовым числом n и квантовым числом тонкой структуры k формулами:

$$n = n_r + n_\vartheta + |m|, \qquad k = n_\vartheta + |m|. \tag{112}$$

[59] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, **17**, 491.

В этих формулах содержится обоснованный в § 11 вывод о «квантовании направлений», впервые полученный для рассматриваемого случая Зоммерфельдом и Дебаем. Угол Θ между осью атома и направлением поля может принимать только определенные значения в соответствии с условием

$$\cos\Theta = \frac{m}{k}. \tag{113}$$

Однако следует подчеркнуть, что при отбрасывании релятивистских поправок задача становится вырожденной, и, кроме главного квантового числа n, требуется вводить только квантовое число момента импульса m, а форма орбиты, определяемая квантовым числом k, остается при этом неопределенной.

Применим к задаче о релятивистской тонкой структуре в магнитном поле метод вековых возмущений. Прежде всего введем применявшиеся при рассмотрении эффекта Штарка канонические переменные J, P, Q; w, β, γ и выразим через эти переменные в соответствии с формулой (110) возмущение

$$H_1 = \frac{e}{2c}(\mathfrak{H}\,[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]) = \frac{e\,|\mathfrak{H}|}{2m_0c}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,Q. \tag{114}$$

Релятивистские поправки включаются при этом в невозмущенную энергию $H_0\,(J, P)$. Множитель $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ появляется потому, что вследствие релятивистской зависимости массы электрона от скорости мы имеем

$$Q = \frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\,r^2\dot{\varphi} = \frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\,[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]_{\parallel\mathfrak{H}}.$$

Существенно теперь, что при усреднении возмущения (114) по орбите электрона от перигелия до перигелия, т. е. при угловой переменной w, долгота перигелия β выпадает сама собой, так как при релятивистском кеплеровом движении скорость зависит только от J, P и w. Усреднение, впрочем, легко выполнить с помощью теоремы вириала [60] с результатом

$$\overline{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = 1 + \frac{H_0}{m_0c^2}, \tag{115}$$

где H_0 — энергия релятивистского кеплерова движения, а вся правая часть (115) для стационарных состояний этого движения принимает значения, вытекающие из формулы (50). В соответствии с этим имеем

$$\overline{H}_1 = \frac{e\,|\mathfrak{H}|}{2m_0c}\left(1+\frac{H_0}{mc^2}\right)Q, \tag{116}$$

или, при малых релятивистских поправках с учетом формулы (50),

$$\overline{H}_1 = \frac{e\,|\mathfrak{H}|}{2m_0c}\left(1-\frac{1}{2}\,\frac{\alpha^2Z^4h^2}{J^2}\right)Q. \tag{116'}$$

[60] См. также *W. Pauli.* Z. Phys., 1925, 31, 373. (См. стр. 634 настоящего издания.— *Ред.*)

Последний результат получается также непосредственно из формулы (114) при разложении в ряд квадратного корня с учетом равенства (18_2). То существенное обстоятельство, что в этот результат не входит долгота перигелия β, приводит теперь к следствию, что, согласно развитой здесь теории, релятивистская тонкая структура в магнитном поле, в противоположность случаю эффекта Штарка, не должна претерпевать никакого «превращения». Ведь здесь к квантовым условиям, существующим уже в отсутствие поля,

$$J = nh, \qquad 2\pi P = kh$$

просто добавляется еще одно условие

$$\int_0^{2\pi} Q\, d\gamma = 2\pi Q = mh,$$

и формула для изменения энергии в поле отличается от (102) только поправочным множителем

$$\frac{\Delta E}{(\Delta E)_0} = 1 + \frac{E_{n,k}}{m_0c^2} \sim 1 - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 Z^4}{n^2}. \tag{117}$$

В соответствии с действующими и здесь правилами отбора (88) для изменения квантового числа m расщепление в виде триплета Лоренца также только умножается на этот малый поправочный множитель. К тому же для спектров водорода и гелия ($Z = 1$ и 2) этот множитель оказывается даже практически несущественным. Учитывая это, полученный Зоммерфельдом результат (117) можно сформулировать и так: согласно теории, каждая компонента тонкой структуры в спектре водорода и гелия должна расщепляться в магнитном поле просто на триплет Лоренца.

Ввиду нарушения теоремы Лармора в более сложных спектрах правильность этого результата много раз подвергалась сомнению, и в действительности поэтому нельзя быть уверенным в том, что механика в рассматриваемом случае остается применимой во всем ее объеме. Что касается результатов опыта, то, с одной стороны, Хансен и Якобсен [61] показали, что в искровых спектрах гелия эффект Зеемана в слабых полях безусловно не согласуется с эффектом в спектрах щелочных и щелочноземельных металлов; с другой стороны, Ольденберг [62], а также Фёрстерлинг и Хансен [63] обнаружили сближение обеих компонент дублетной линии H_α при возрастании магнитного поля. Поэтому вопрос об эффекте Зеемана для компонент релятивистской тонкой структуры водородоподобных спектров еще нельзя считать выясненным [64].

---

[61] *H. M. Hansen, J. C. Jacobsen.* Medd. Kopenhagen, 1921, 3, 11.

[62] *O. Oldenberg.* Ann. Phys., 1922, 67, 253.

[63] *K. Försterling, G. Hansen.* Z. Phys., 1923, 18, 26.

[64] Как любезно сообщил Гаудсмит, при более подробном рассмотрении цитированных измерений Хансена и Якобсена выясняется, что они (вопреки утверждению, сделанному в тексте) прямо не противоречат существованию полной аналогии в эффекте Зеемана для этих линий и для дублетов щелочных металлов. Так как эта точка зре-

Что касается других поправок в теории эффекта Зеемана, то прежде всего надо заметить, что при учете движения ядра в выражение (100) для ларморовой частоты o_H вместо отношения e/m_0 следует подставить величину $\frac{e}{m_0} - \frac{E}{M}$, где E и M — заряд и масса ядра. Однако эта поправка находится за пределами точности опыта. Далее, Халперн [65] вычислил методом вековых возмущений поправки, пропорциональные квадрату напряженности магнитного поля. Эти поправки обладают такими же свойствами периодичности, какие проявляются при одновременном учете релятивистских поправок и эффекта Штарка. В частности, в электрическом моменте атома появляются новые осциллирующие добавки с амплитудами, пропорциональными квадрату напряженности поля, и эти добавки соответствуют нарушению правила отбора $\Delta k = 2$ в тонкой структуре. (В противоположность этому в соответствии с рассмотренной выше простой теорией не получается никаких составляющих с амплитудами, линейными относительно напряженности поля.) Хотя ожидаемые эффекты сильно возрастают с увеличением главного квантового числа n, они все-таки настолько малы, что обнаружить их на практике затруднительно.

Обсудим теперь простые частные случаи, когда имеются одновременно электрические и магнитные поля. Особенно простая ситуация возникает в том случае, когда электрическое поле параллельно магнитному. Так как здесь аксиальная симметрия системы сохраняется, то теорема Лармора, как уже говорилось выше, остается справедливой, и в соответствии с формулами (106) и (102) значения энергии системы в стационарных состояниях получаются просто прибавлением величны $ho_H\, m$ к энергии для случая, когда имеется только одно электрическое поле. В частности, если электрическое поле будет настолько сильным, что можно пренебречь релятивистскими поправками, то в соответствии с формулой (83) для энергии стационарных состояний при параллельности электрического и магнитного полей получается выражение

$$\Delta E = ho_F\, s + ho_H\, m, \tag{118}$$

где o_F — определенная формулой (89) частота векового возмущения в эффекте Штарка, o_H — частота Лармора и ΔE — отклонение от спектрального терма Бальмера — Rh/n^2. По сравнению со случаем линейного эффекта Штарка вырождение здесь снимается магнитным полем (оно сохранилось бы при соизмеримости o_F и o_H), и мы должны существенно учитывать (справедливые и здесь) ограничения (97″) для значений квантовых

ния, соответствующая точке зрения, направленной в «Z. Phys.» работы А. Зоммерфельда и Унзольда (Z. Phys., 1926, Bd. 36, S. 259.— *Ред.*), отлично согласуется также с данными Хансена и Фёрстерлинга, относящимися к линии H_α, то теперь ее можно считать наиболее естественной.— *Прим. автора при корректуре.*

[65] *O. Halpern.* Z. Phys., 1923, 18, 352. Из ранних работ, относящихся к этому квадратичному эффекту Зеемана, можно привести: *K. F. Herzfeld.* Phys. Z., 1914, 15, 193, где содержится оценка величины эффекта, и *J. M. Burgers.* Dissert., Harlem, 1918, S. 106—108, где исследованы особые круговые орбиты.

чисел m и s и, в частности, условие, что разность между m и $n+s$ должна быть четной. Определим поэтому два квантовых числа n_1^*, n_2^* по формулам:

$$s = n_1^* - n_2^*, \qquad m = n - (n_1^* + n_2^*). \tag{119}$$

Эти квантовые числа с учетом формулы (71) связаны с полученными при квантовании в параболических координатах квантовыми числами n_1, n_2 следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} n_1^* &= n_1, & n_2^* &= n_2, & &\text{если} \quad m \geqslant 0; \\ n_1^* &= n - n_2, & n_2^* &= n - n_1, & &\text{если} \quad m \leqslant 0. \end{aligned} \tag{120}$$

(Для $m = 0$ имеем $n = n_1 + n_2 = n_1^* + n_2^*$, и оба определения совпадают.) Тогда, очевидно, числа n_1^* и n_2^* подчиняются условиям:

$$0 \leqslant n_1^* \leqslant n, \qquad 0 \leqslant n_2^* \leqslant n \tag{121}$$

и формула (118) для энергии принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta E = h o_F (n_1^* - n_2^*) + h o_H [n - (n_1^* + n_2^*)] = \\ = h (o_F - o_H) n_1^* - h (o_F + o_H) n_2^* + h o_H n. \end{aligned} \tag{122}$$

Следует только заметить, что в рассмотренной здесь задаче также возможно разделение переменных в параболических координатах и что при этом получаются формулы, совпадающие с формулами (121) и (122).

Рассмотрим теперь вопрос об исключении значения $m = 0$. Так как это состояние в эффекте Штарка можно перевести в соответствующее состояние эффекта Зеемана путем адиабатического включения магнитного поля, параллельного электрическому, с последующим выключением электрического поля, то естественно было бы полагать, что и в эффекте Зеемана значение $m = 0$ необходимо исключать. Однако в § 25 мы увидим, что в случае скрещенных электрического и магнитного полей такая точка зрения в рамках квантовой теории периодических систем приводит к противоречиям.

Что же касается теоретической картины расщепления линий водорода в случае параллельных электрического и магнитного полей, то, учитывая правило отбора и поляризации для чисел m, ее можно, согласно Бору [66], охарактеризовать следующим образом: каждая штарковская π-компонента не изменяется, а каждая штарковская σ-компонента расщепляется магнитным полем на две, одна из которых обладает левой круговой поляризацией, вторая — правой. Это расщепление полностью отвечает триплету Лоренца, только средняя компонента при этом как бы «украдена» электрическим полем. Такая картина для линии H_α действительно была обнаружена в опытах Гарбассо [67].

---

[66] *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, S. 131.
[67] *A. Garbasso.* Phys. Z., 1914, 15, 123.

Влияние взаимно перпендикулярных электрического и магнитного полей на атом водорода мы рассмотрим здесь, ограничившись случаем, когда электрическое поле можно считать «слабым» по сравнению с магнитным, т. е. когда расщепление в электрическом поле в отсутствие магнитного поля было бы мало́ по сравнению с эффектом Зеемана в одном только магнитном поле. Кроме того, мы будем сначала пренебрегать релятивистскими поправками. В этом случае теория возмущений приводит к результату, что в первом приближении электрическое поле не влияет на энергию атома, так как при усреднении по ларморовому вращению координаты x, параллельной электрическому полю, получается нуль. Напротив, в электрическом моменте атома появляются новые комбинационные частоты колебаний с амплитудами, пропорциональными напряженности электрического поля. Эти величины можно вычислить по общей формуле (130′) § 16. Появляющиеся здесь новые виды колебаний будут следующими:

π-компоненты с частотами $\nu + o_H$ и $\nu - o_H$,

σ-компоненты с частотами ν, $\nu + 2\,o_H$ и $\nu - 2\,o_H$.

Здесь ν — частота обращения электрона. Эти частоты соответствуют, во-первых, переходам, в которых магнитное квантовое число m изменяется на ± 1, причем поляризация параллельна полю; во-вторых, переходам с $\Delta m = 0$, при которых поляризация перпендикулярна полю, и, наконец, переходам с $\Delta m = \pm 2$ с испусканием σ-компонент. В соответствии с формулами (102), (106) и условием частот эти значения частот следуют также из квантовой теории, если под ν понимается частота соответствующей линии Бальмера. В более сильных электрических полях должны еще появляться и компоненты линий $\nu \pm \tau o_H$, для которых $\tau > 2$. Бор [68], первым обративший внимание на то, что эти зеемановские компоненты должны появляться при наличии слабого возмущающего электрического поля, перпендикулярного магнитному полю, показал также, что на более ранних снимках спектра, сделанных Пашеном и Баком [69], такие компоненты или такие изменения поляризации компонент в триплете Лоренца действительно имеются.

При учете величин, пропорциональных квадрату напряженности возмущающего электрического поля, появляются также квадратичные по напряженности поля поправки к энергии, которые можно считать обусловленными диэлектрической поляризуемостью атома. Однако, как подчеркнул, в особенности, Штерн [70], применение обыкновенной механики и адиабатического принципа привело бы вследствие квантования направлений атомов в магнитном поле к существенно различным значениям диэлектрической постоянной одноатомного водорода, в зависимости от того, как наложено слабое возмущающее электрическое поле — парал-

---

[68] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil II, S. 137—140.
[69] *F. Paschen*, *E. Back*. Ann. Phys., 1912, 29, 897, особенно табл. VIII и рис. 4.
[70] *O. Stern*. Z. Phys., 1922, 7, 249.

лельно или перпендикулярно магнитному полю. И это различие в диэлектрических постоянных отнюдь не было бы пропорциональным магнитному полю, а в первом приближении не зависело бы от него. Однако едва ли можно предполагать, что это отвечает действительности; наоборот, следует считать, что здесь становится неприменимой обычная механика вместе с адиабатическим принципом. В самом деле, если мы вычислим диэлектрическую постоянную по выведенной из дисперсионного уравнения Крамерса посредством предельного перехода в формуле (130′) § 16 (в которой для нашего случая состояния P и Q следует считать совпадающими, так как речь идет о постоянной во времени части индуцированного момента $\mathfrak{M}$), то легко увидим, что при этом предположении независимость диэлектрической постоянной от направления наложенного возмущающего поля в первом приближении идентична с «условием поляризации» (97) § 12 для компонент Зеемана.

В заключение упомянем здесь об интересном замечании Юри [71], относящемся к случаю, когда влияние перпендикулярного магнитному полю возмущающего электрического поля является слабым по сравнению как с влиянием магнитного поля, так и с релятивистской поправкой. Юри находит, что в этом случае применение теории возмущений обычной механики и квантовой теории периодических систем позволяет ожидать сингулярности действия электрического возмущающего поля, если магнитное поле выбрано так, что период ларморова вращения совпадает с периодом релятивистского вращения перигелия. Однако здесь мы, по-видимому, уже существенно выходим за границы области применимости теории периодических систем.

§ 25. Случай скрещенных электрических и магнитных полей

Исследование одновременного воздействия однородного электрического и однородного магнитного полей на атом водорода требует применения особых методов, если эти поля образуют угол между собой, а расщепления $\Delta\nu_e$ и $\Delta\nu_m$, производимые каждым полем в отсутствие другого, по порядку величины сравнимы. При этом не будут учитываться релятивистские поправки, а также возмущения второго порядка. К последним относятся те члены в функции возмущения, которые в сравнении с соответствующими величинами невозмущенного кеплерова движения ведут себя как отношения величин $(\Delta\nu_e)^2$, $(\Delta\nu_m)^2$ или $\Delta\nu_e\Delta\nu_m$ к квадрату невозмущенной спектральной частоты. Некоторое время считалось, что вековые возмущения в рассматриваемом случае скрещенных полей перестают быть периодическими уже в этом приближении [72], однако потом

---

[71] *H. C. Urey*. Z. Phys., 1924, 29, 86.

[72] *N. Bohr*. Q. d. L., Teil II, S. 133, 134; Abhandlungen über Atombau. Braunschweig, 1921, S. XVII. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 304.— *Ред.*)

Эпштейн [73], а за ним Клейн [74] и Ленц [75] доказали, что упомянутые возмущения все-таки являются многократно периодическими. Мы будем следовать здесь сначала методу Клейна и Ленца, в котором характер усредненного влияния возмущений на движение проявляется особенно наглядно.

В этом методе, основанном на законе сохранения импульса, используется аксиальный вектор $\mathfrak{a}$, определенный нами выше по формуле (72) при рассмотрении вековых возмущений в эффекте Штарка. Уравнения движения для векового возмущения в нашем более общем случае получаются из уравнений (77) после подстановки в них выражения

$$\mathfrak{K} = -e\left(\mathfrak{F} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]\right)$$

(где $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{H}$ — напряженность электрического и магнитного полей) и усреднения. Путем элементарных вычислений имеем:

$$\begin{aligned} \frac{D\mathfrak{P}}{Dt} &= \frac{3}{2}ae[\mathfrak{F}\mathfrak{a}] + \frac{e}{2m_0c}[\mathfrak{H}\mathfrak{P}], \\ \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} &= \frac{3}{2}\frac{1}{Zem}[\mathfrak{F}\mathfrak{P}] + \frac{e}{2m_0c}[\mathfrak{H}\mathfrak{a}]. \end{aligned} \tag{123}$$

Здесь $\mathfrak{P}$ — результирующий момент импульса, $\mathfrak{a}$ — перпендикулярный ему аксиальный вектор, a — полуось орбиты, определенная формулой (75). И в этом случае легко убедиться, что эта полуось, а с ней и невозмущенная энергия постоянны во времени вследствие уравнения

$$\mathfrak{P}^2\frac{D\mathfrak{a}^2}{Dt} + (1-\mathfrak{a}^2)\frac{D\mathfrak{P}^2}{Dt} = 0.$$

Введем теперь следующие упрощения. Возьмем два вектора $\mathfrak{w}_e$ и $\mathfrak{w}_m$, параллельные $\mathfrak{F}$ или $\mathfrak{H}$ и по абсолютной величине равные $2\pi o_F$ или $2\pi o_H$, т. е. определенные формулами (82), (82′) и (100″). Далее, пусть будет

$$\mathfrak{P} = \frac{J}{2\pi}\mathfrak{p}, \tag{124}$$

причем J означает переменную действия, сопоставленную главному квантовому числу, так что абсолютная величина $\mathfrak{p} = \sqrt{1-\varepsilon^2}$; и так как $|\mathfrak{a}| = \varepsilon$, то по формуле (74)

$$(\mathfrak{p}\mathfrak{a}) = 0, \qquad \mathfrak{p}^2 + \mathfrak{a}^2 = 1. \tag{125}$$

Тогда уравнения движения (123) принимают вид:

$$\frac{D\mathfrak{p}}{Dt} = [\mathfrak{w}_e\mathfrak{a}] + [\mathfrak{w}_m\mathfrak{p}], \qquad \frac{D\mathfrak{a}}{Dt} = [\mathfrak{w}_e\mathfrak{p}] + [\mathfrak{w}_m\mathfrak{a}]. \tag{123′}$$

---

[73] *P. S. Epstein.* Phys. Rev., 1923, 22, 202 (см. также *O. Halpern.* Z. Phys., 1923, 28, 287).

[74] *O. Klein.* Z. Phys., 1924, 22, 109.

[75] *W. Lenz.* Z. Phys., 1924, 24, 197.

Далее, энергия возмущения оказывается равной

$$W_1 = \frac{3}{2} ea(\mathfrak{F}\mathfrak{a}) + \frac{e}{2m_0c}(\mathfrak{H}\mathfrak{P}) = \frac{J}{2\pi}[(\mathfrak{w}_e\mathfrak{a}) + (\mathfrak{w}_m\mathfrak{p})]. \tag{126}$$

Но уравнения (123′) легко интегрируются, если взять их сумму и разность и рассмотреть свойства векторов:

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{p} + \mathfrak{a}, \qquad \mathfrak{R}_2 = \mathfrak{p} - \mathfrak{a}. \tag{127}$$

Заметим, что в силу формулы (125) эти векторы являются единичными:

$$\mathfrak{R}_1^2 = \mathfrak{R}_2^2 = 1. \tag{125′}$$

Вводя переменные

$$\mathfrak{w}_1 = \mathfrak{w}_m + \mathfrak{w}_e, \qquad \mathfrak{w}_2 = \mathfrak{w}_m - \mathfrak{w}_e, \tag{128}$$

получаем указанным образом из уравнений (123′):

$$\frac{D\mathfrak{R}_1}{Dt} = [\mathfrak{w}_1\mathfrak{R}_1], \qquad \frac{D\mathfrak{R}_2}{Dt} = [\mathfrak{w}_2\mathfrak{R}_2]. \tag{129}$$

Но это значит, что *единичные векторы* $\mathfrak{R}_1$ *и* $\mathfrak{R}_2$ *просто совершают равномерную прецессию вокруг осей, параллельных векторам* $\mathfrak{w}_1$ и $\mathfrak{w}_2$.

Частоты этих двух прецессий определяются формулами:

$$\omega_1 = \frac{|\mathfrak{w}_1|}{2\pi} = \frac{|\mathfrak{w}_m + \mathfrak{w}_e|}{2\pi} = \sqrt{o_F^2 + 2o_Fo_H\cos(\mathfrak{F}_1\mathfrak{H}) + o_H^2}, \tag{130$_1$}$$

$$\omega_2 = \frac{|\mathfrak{w}_2|}{2\pi} = \frac{|\mathfrak{w}_m - \mathfrak{w}_e|}{2\pi} = \sqrt{o_F^2 - 2o_Fo_H\cos(\mathfrak{F},\mathfrak{H}) + o_H^2} \tag{130$_2$}$$

(здесь берутся положительные значения квадратных корней). Энергию возмущения W_1 в соответствии с формулой (126) можно выразить через постоянные во времени проекции векторов $\mathfrak{R}_1$ и $\mathfrak{R}_2$ на оси прецессии:

$$W_1 = \frac{J}{2\pi}\cdot\frac{1}{2}[(\mathfrak{R}_1\mathfrak{w}_1) + (\mathfrak{R}_2\mathfrak{w}_2)]. \tag{131}$$

Вводя косинусы углов раствора прецессионных конусов:

$$\cos\vartheta_1 = \frac{(\mathfrak{R}_1\mathfrak{w}_1)}{|\mathfrak{w}_1|}, \qquad \cos\vartheta_2 = \frac{(\mathfrak{R}_2\mathfrak{w}_2)}{|\mathfrak{w}_2|}, \tag{132}$$

формулу (131) можно написать также в виде

$$W_1 = \frac{1}{2}(J\cos\vartheta_1\omega_1 + J\cos\vartheta_2\omega_2). \tag{131′}$$

Относительно процесса движения следует заметить, что электрон подходит к ядру как угодно близко тогда и только тогда, когда оба конуса векторов $\mathfrak{R}_1$ и $\mathfrak{R}_2$ пересекают друг друга и при движении становится $\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}_2$, т. е. $\mathfrak{p} = 0$. Если оба поля взаимно перпендикулярны, то $|\mathfrak{w}_1| = |\mathfrak{w}_2|$, $\omega_1 = \omega_2$ и вековое возмущение вырождается в простое периодическое. Случаю, когда векторы $\mathfrak{R}_1$ и $\mathfrak{R}_2$ постоянны во времени и всегда парал-

лельны векторам $\mathfrak{w}_1$ или $\mathfrak{w}_2$, соответствует особая орбита, не подверженная вековым возмущениям.

Эффект параллельных электрического и магнитного полей, рассмотренный в предыдущем параграфе, содержится в изложенном здесь результате Клейна и Ленца как частный случай. В этом частном случае параллельных полей прежде всего имеем:

$$\omega_1 = o_H + o_F, \ \omega_2 = |o_H - o_F|.$$

Случай вырождения ($o_H = o_F$) мы исключаем, так что ни одна из двух частот ω_1 и ω_2 в нуль не обращается. Теперь полученное в предыдущем параграфе выражение для энергии стационарных состояний (122) в параллельных электрическом и магнитном полях после введения частот ω_1 и ω_2 принимает вид

$$W_1 = h\omega_1\left(\frac{n}{2} - n_1^*\right) \pm h\omega_2\left(\frac{n}{2} - n_1^*\right),$$

причем верхний или нижний знак берется в зависимости от того, $o_H > o_F$ или $o_H < o_F$. Сравнивая это выражение с формулой (131'), видим, что в в обоих случаях косинусы углов раствора конуса прецессии векторов $\mathfrak{N}_1$ и $\mathfrak{N}_2$ в стационарных состояниях могут принимать независимо друг от друга рациональные значения

$$\pm\left(1,\ 1-\frac{2}{n},\ 1-\frac{4}{n},\ 1-\frac{6}{n},\ \ldots\right).$$

Вводя соответствующие квантовые числа n_1 и n_2, удовлетворяющие неравенствам:

$$0 \leqslant n_1 \leqslant n, \quad 0 \leqslant n_2 \leqslant n, \tag{133}$$

можно поэтому написать:

$$\cos\vartheta_1 = \frac{2n_1 - n}{n}, \qquad \cos\vartheta_2 = \frac{2n_2 - n}{n}, \tag{134}$$

$$\Delta E_{n_1, n_2, n} = h\left[\left(n_1 - \frac{n}{2}\right)\omega_1 + \left(n_2 - \frac{n}{2}\right)\omega_2\right]. \tag{135}$$

Теперь мы утверждаем, что, применяя квантовую теорию периодических систем, получаем условия (134) для определения стационарных состояний также и в общем случае скрещенных полей. Во-первых, вводя переменные действия:

$$J_1 = J\,\frac{1+\cos\vartheta_1}{2}, \qquad J_2 = J\,\frac{1+\cos\vartheta_2}{2}, \tag{136}$$

которые в стационарных состояниях следует приравнивать n_1h и n_2h, получаем по формуле (131) для разности энергии соседних орбит с одинаковым значением J соотношение, требуемое принципом соответствия:

$$\delta E = \omega_1\delta J_1 + \omega_2\delta J_2.$$

Во-вторых, можно показать, что величины J_1 и J_2 в рассматриваемом приближении адиабатически инвариантны при адиабатическом изменении

напряженностей поля $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ по величине и направлению, если только исключается прохождение векторов $\mathfrak{w}_1$ и $\mathfrak{w}_2$ через нуль, когда поля параллельны и, кроме того, $o_F = o_H$. Ясно, что условия (134) являются общим следствием этого, так как общий случай скрещенных полей можно адиабатически получить из частного случая параллельных полей, для которого справедливость этих условий уже доказана [76].

Что касается утверждения об адиабатической инвариантности, то мы приведем здесь лишь краткий набросок хода рассуждений. Допустим, что все усреднения по периоду обращения электрона производятся в уравнениях движения при постоянных напряженностях поля, так как последние в течение этого периода изменяются очень мало. При этом мы не будем исследовать возможное влияние соизмеримости периода обращения с периодами векового возмущения. Следует только учитывать вклад индуцированного электрического поля, пропорциональный $\dot{\mathfrak{H}}$. Поэтому целесообразно вместо величин $\mathfrak{P}$ и $\mathfrak{a}$, определенных формулами (73) и (72), ввести соответствующие им величины $\mathfrak{P}'$ и $\mathfrak{a}'$ в системе отсчета, вращающейся с частотой Лармора $\mathfrak{w}_m$, по формулам:

$$\mathfrak{v}' = \mathfrak{v} - [\mathfrak{w}_m \mathfrak{r}], \qquad \mathfrak{P}' = m_0 [\mathfrak{r}\mathfrak{v}'],$$

$$\mathfrak{a}' = \frac{1}{Ze^2} [\mathfrak{P}'\mathfrak{v}'] + \mathfrak{r}_0.$$

Тогда, пренебрегая величинами второго порядка (о которых говорилось в начале этого параграфа), получаем для этих штрихованных величин в каждый момент времени уравнения той же формы, что и (123) или (123′), но величины $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$, или $\mathfrak{w}_e$ и $\mathfrak{w}_m$, в них следует считать медленно меняющимися. Отсюда можно также опять вернуться к уравнениям (129). Поскольку изменение кинематического смысла векторов $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{p}$ и $\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$ при переходе к штрихованным величинам дает для энергии поправки только второго порядка, то штрихи в дальнейшем для простоты будем опускать. Из уравнений (129) и (132) (с учетом переменности $\mathfrak{w}_1$ и $\mathfrak{w}_2$) тогда следует, что мгновенные значения производных по времени от $\cos\vartheta_1$ и $\cos\vartheta_2$ даются уравнениями:

$$|\mathfrak{w}_1| \frac{d(\cos\vartheta_1)}{dt} = (\dot{\mathfrak{w}}_1 \mathfrak{R}_{1\perp\mathfrak{w}_1}), \qquad |\mathfrak{w}_2| \frac{d(\cos\vartheta_2)}{dt} = (\dot{\mathfrak{w}}_2 \mathfrak{R}_{2\perp\mathfrak{w}_2}), \tag{137}$$

---

[76] В то время как Клейн по поводу точного условия для определения стационарных состояний сослался на дальнейшую, но пока неопубликованную работу, эти условия были опубликованы Ленцем (его результаты изложены также в книге: *M. Born.* Vorlesungen über Atommechanik, III Kap., § 38, S. 275) в виде $\cos\vartheta_1 = \frac{2n_1}{n}$, $\cos\vartheta_2 = \frac{2n_2}{n}$, что при нечетном n отличается от условий (134). Однако, как легко видеть на примере нормальных состояний $n = 1$, эти условия уже в частном случае параллельных полей при нечетном n нельзя считать соответствующими теории периодических систем.

причем $\mathfrak{N}_{i\perp\mathfrak{w}_i}$ — составляющая вектора $\mathfrak{N}_i$, перпендикулярная $\mathfrak{w}_i$. Если мы исключим теперь случай, когда вектор $\mathfrak{w}_1$ или $\mathfrak{w}_2$ проходит через нуль, то адиабатическое изменение можно будет всегда производить настолько медленно, что в течение периода векового возмущения $1/\omega_1$ или $1/\omega_2$ величины $\mathfrak{w}_1$ или $\mathfrak{w}_2$ почти не изменятся. Тогда правую часть уравнений (137) можно будет усреднить по этому периоду; при этом вследствие прецессии векторов $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$ вокруг $\mathfrak{w}_1$, $\mathfrak{w}_2$ она обратится в нуль. Тем самым утверждение об адиабатической инвариантности величин J_1, J_2 в указанном объеме доказано. Одновременно оказалось, что, возможно, существующая соизмеримость двух периодов векового возмущения не влияет на эту инвариантность, если ограничиваться величинами первого порядка относительно напряженностей поля. В высших приближениях такая соизмеримость, быть может, и играет более значительную роль при адиабатическом изменении напряженностей поля, но в соответствии с упомянутыми в § 7 (см. прим. 65) общими соображениями Лауэ она и тогда не должна иметь решающего значения.

Наконец, следует отметить, что метод Эпштейна, в котором уравнения движения для вековых возмущений записываются в канонической форме, основан на том, что при введении переменных действия и угловых переменных для эффекта Штарка эти уравнения допускают разделение переменных. Этим методом получаются условия для определения стационарных состояний и значения энергии для этих состояний, совпадающие с приведенными выше.

К сожалению, пока еще не удалось реализовать на опыте случай воздействия скрещенных электрического и магнитного полей сравнимой интенсивности на водородоподобные атомы. Однако этот случай представляет особый теоретический интерес для проблемы исключения орбит, на которых электрон приближается к ядру неограниченно. Покажем, что в действительности такие орбиты, какие мы исключали в случае эффектов Штарка и Зеемана при $m = 0$, с помощью скрещенных электрических и магнитных полей можно адиабатически перевести в ранее не исключавшиеся орбиты. В нормальном состоянии атома ($n = 1$) даже всякое реализуемое во внешнем силовом поле стационарное состояние можно перевести в состояние с $m = 0$, которое, по Бору, подлежит исключению.

Для этого мы будем исходить из параллельного расположения электрического и магнитного полей; пусть вначале будет $o_H > o_F$. Теперь медленно повернем одно поле относительно другого на некоторый угол, после чего будем усиливать электрическое поле до тех пор, пока o_F не станет больше o_H; наконец, начальный поворот поля совершим в обратном направлении так, чтобы в конце процесса оба поля опять стали параллельными, но уже при условии $o_F > o_H$. Видно, что при этом точка, в которой одна из частот — ω_1 или ω_2 — обращается в нуль, оказывается обойденной, и применение к нашему процессу адиабатического принципа, как показано выше, с точки зрения классической механики является допустимым. Следует также отметить, что один из векторов $\mathfrak{w}_1$ и $\mathfrak{w}_2$, определенных формулами (128), а именно вектор $\mathfrak{w}_1$, в конце рассматриваемого процесса при-

нимает опять исходное направление; вектор же $\mathfrak{w}_2$ в ходе процесса поворачивается на 180° (ни разу при этом не обращаясь в нуль). И в начальном, и в конечном состоянии процесса энергия определяется формулой (135) с теми же самыми значениями n_1, n_2 и n, если частоты ω_1, ω_2 предполагаются всегда положительными. В соответствии со сказанным в обоих случаях имеем

$$\Delta E = h\left[\left(n_1 - \frac{n}{2}\right)(o_H + o_F) + \left(n_2 - \frac{n}{2}\right)|\,o_H - o_F\,|\right].$$

Это дает для начального состояния, когда $o_H > o_F$:

$$\Delta E = h\,(n_1 + n_2 - n)o_H + (n_1 - n_2)\,o_F$$

и для конечного состояния, когда $o_F > o_H$:

$$\Delta E = h\,(n_1 + n_2 - n)\,o_F + (n_1 - n_2)o_H.$$

Так как множителями при o_F и o_H служат электрическое s и магнитное m квантовые числа, то тем самым показано, что при рассматриваемом процессе эти квантовые числа обмениваются своими значениями. Поэтому «разрешенные» орбиты $s = 0$, $m \neq 0$ переходят в «запрещенные» орбиты $m = 0$, $s \neq 0$, и наоборот. Если мы рассмотрим, в частности, одноквантовое нормальное состояние, то из условий (134) получим, что $\cos\vartheta_1$ и $\cos\vartheta_2$ здесь могут принимать только значения ± 1, чему соответствуют состояния, в которых векторы $\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$ постоянны и параллельны либо антипараллельны векторам $\mathfrak{w}_1$, $\mathfrak{w}_2$. Здесь при рассматриваемом процессе состояния с $s = 0$, $m = \pm 1$ (круговая орбита, перпендикулярная оси поля) переходят в состояния $m = 0$, $s = \pm 1$ (осцилляторная орбита, параллельная полю). Ради полноты следует еще подчеркнуть, что в непараллельных полях электрон ни в одном из состояний с $n = 1$ не подходит к ядру как угодно близко.

В поддержку изложенных ранее соображений об исключении некоторых орбит можно было бы, вероятно, выдвинуть идею о том, что применимость теории периодических систем становится сомнительной только в случае скрещенных полей хотя бы потому, что система является многократно периодической лишь при отбрасывании релятивистских поправок. Однако, как будет показано в следующем параграфе, эта идея не проходит, и трудности можно устранить, вероятно, только при более глубоком изменении основ теории.

§ 26. Проблемы теории водородоподобных спектров

Указанные выше трудности, к которым приводит исключение осцилляторной орбиты с $k = 0$ в теории тонкой структуры и вытекающее отсюда в более общем случае исключение орбит с $m = 0$ во внешних силовых полях с аксиальной симметрией, существенно связаны с возможностью получения этих орбит из разрешенных стационарных состояний в результа-

те некоторых адиабатических процессов. Мы приведем теперь еще одно соображение совершенно иного рода в пользу исключения состояний с $m = 0$, которое связано с проблемой интенсивности линий, расщепленных во внешних аксиально-симметричных полях, и которое в то же время, по-видимому, дает указание на то, в каком направлении надо искать путь к устранению упомянутых выше трудностей.

Исключение состояний с $m = 0$ по правилам отбора (88) для квантового числа m приводит к следствию, что комбинироваться между собой могут только состояния с положительным m и состояния с отрицательным m. Покажем, что это следствие противоречит общим положениям, применяемым при определении вероятностей перехода поляризованных компонент линий в силовых полях с аксиальной симметрией (см. § 12), а именно положениям об отсутствии поляризации основной линии и о равенстве суммы интенсивностей переходов, происходящих из каждого состояния.

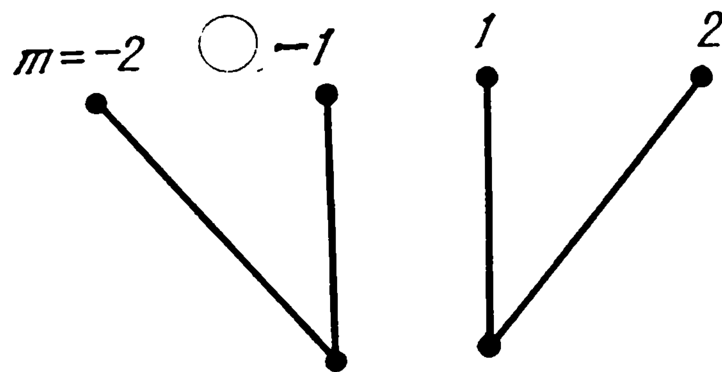


Рис. 5. Схема зеемановских компонент при исключении нулевого положения $m = 0$

Покажем это на частном примере резонансной линии атома водорода $n = k = 2 \rightarrow n = k = 1$, для которой схема расщепления на компоненты во внешнем аксиально-симметричном поле приведена на рис. 5 при условии исключения значения $m = 0$ (ср. аналогичные схемы в § 12).

В то время как при отсутствии поляризации всей линии в соответствии с уравнением (97′) § 12 вероятность перехода A_σ для одной из двух σ-компонент должна бы быть равна удвоенной вероятности перехода A_π для отдельной π-компоненты, т. е. $A_\sigma = 2A_\pi$, в нашем случае равенство общей интенсивности компонент, испускаемых из каждого возбужденного состояния [уравнение (98) § 12], требует, очевидно, чтобы было просто $A_\sigma = A_\pi$.

Таким образом, эти две точки зрения, по-видимому, несовместимы, если состояние с $m = 0$ исключается. С другой стороны, в слабых внешних полях, в которых расщепление мало́ по сравнению с релятивистской тонкой структурой и форма орбиты в первом приближении не изменяется, все предпосылки этих двух точек зрения выполняются. Поэтому мы должны сделать вывод, что изображенная на рис. 5 схема компонент не соответствует действительности и что в атомах с одним-единственным электроном на самом деле также могут совершаться переходы через состояние с $m = 0$.

На этом пути мы естественно приходим к тому, чтобы ввести полуцелые квантовые числа m также и в водородоподобных атомах. Введение этих чисел должно касаться прежде всего только подсчета числа состояний в аксиально-симметричном поле и переходов между ними в соответствии с правилами отбора (88), но не должно относиться к значениям энергии в таких полях. На самом деле эти значения числа m не только делают излишним особое правило исключения нулевого значения m, но и поз-

воляют, видимо, лучше обосновать отсутствие осцилляторной орбиты с $k = 0$.

Следующим тогда был бы вопрос о реализации нормального эффекта Зеемана в водородоподобных спектрах. Здесь, по-видимому, имеется определенная аналогия с эффектом Пашена — Бака в спектрах щелочных металлов, и нельзя исключать заранее возможность того, что уже в спектре водорода значения магнитной энергии при различных ориентациях атома в поле не просто пропорциональны значениям квантового числа момента m. В связи с этим было бы крайне желательным прямое определение абсолютных значений магнитной энергии атомов водорода в нормальном состоянии посредством отклонения атомных пучков в неоднородном магнитном поле по методу Штерна — Герлаха. Далее, уже в силу одной этой аналогии со спектрами щелочных металлов представляется вероятным, что статистические веса состояний с $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ в атомах с одним электроном пропорциональны ряду чисел $2, 8, 18, 32, \ldots, 2n^2$, воспроизводящему также длины периодов в естественной системе элементов (см. ниже § 31).

Еще одна важная проблема водородоподобных спектров связана с теоретическим определением точных значений коэффициента Эйнштейна A для спонтанных переходов, соответствующего этим спектрам. Действительно, оценка интенсивности линий, основанная на известном к настоящему времени понимании принципа соответствия (и точная только в пределе больших квантовых чисел), хотя и дает очень хорошие результаты при сравнении относительной интенсивности компонент тонкой структуры или эффекта Штарка, но оказывается уже совершенно недостаточной, например, при сравнении интенсивности различных линий серии Бальмера, для которых в ряде случаев известно приближенное значение этого отношения, полученное из дисперсионных опытов Ладенбурга [77]. Эта очень глубокая проблема должна решаться одновременно как для испускания спектральных линий, так и для непрерывного спектра, возникающего при захвате свободного электрона на квантовую орбиту вокруг положительного ядра. О подобных спектрах мы уже говорили в § 1, и они не раз наблюдались для водорода не только в излучении звезд, но и в лабораторных опытах [78]. Существуют также спектры излучения, испускаемого при таких переходах, когда электрон в начальном и конечном состояниях является свободным, т. е. когда электрон пролетает мимо ядра. При таком процессе испускается, по-видимому, рентгеновское излучение со сплошным спектром или тормозное излучение, о чем подробнее говорится в «Handbuch der Physik», Bd. 23, S. 433.

---

[77] *R. Ladenburg.* Z. Phys., 1921, 4, 451, особенно стр. 456—460. Там же приведена библиография более ранних работ.

[78] *J. Eversted.* Philos. Trans., 1901, 197, 399; *W. H. Wright.* Lick. Obs. Bull., 1917, N 291; *J. Hartmann.* Phys. Z., 1917, 18, 429; *J. Stark.* Ann. Phys., 1917, 52, 255. См. также *N. Bohr.* Q. d. L., Teil II, § 6.

III. СПЕКТРЫ АТОМОВ С БОЛЕЕ ЧЁМ ОДНИМ ЭЛЕКТРОНОМ

§ 27. Несостоятельность известных теоретических принципов

В то время как для атома с одним-единственным электроном удается изучать теоретически спектр во всех деталях, в случае атома с бо́льшим числом электронов нам еще очень далеко до идеала, т. е. до возможности количественных вычислений физических свойств атома на основе ядерной модели и предположения Ван ден Брука о том, что число электронов в нейтральном атоме совпадает с порядковым номером рассматриваемого элемента в естественной системе. Причину этого следует искать не в аналитических трудностях задачи многих тел, а скорее в том, что сегодня мы еще не располагаем физическими принципами, позволяющими производить такие вычисления. Так, например, Борн и Гейзенберг [1] показали, что метод, основанный на механике возмущений и квантовой теории периодических систем, уже в случае возбужденных состояний атома гелия, содержащего два электрона, приводит к существенным отклонениям от результатов опыта, далеко превосходящим точность вычислений. Это, по-видимому, тесно связано с обсуждавшимися в двух предыдущих параграфах трудностями теории спектра водорода, тем более что рассматриваемая здесь проблема механики допускает далеко идущую аналогию с проблемой «скрещенных полей».

Другие трудности возникают вследствие наличия в атоме электронных конфигураций, содержащих несколько энергетически и кинематически полностью равноценных («эквивалентных») электронов. В то время как предположение о таких конфигурациях, с одной стороны, совершенно необходимо для объяснения химических и спектральных свойств, например атомов благородных газов, с другой стороны, с точки зрения классической механики, системы с большим числом электронных орбит одинаковой формы и с одинаковым периодом обращения должны быть неустойчивыми относительно малых возмущений. По своим периодическим свойствам эти орбиты также должны существенно отличаться от орбиты электрона, неэквивалентного остальным электронам, так как из механики следует, что в случае, когда результирующий момент импульса для рассматриваемой конфигурации обращается в нуль, между отдельными эквивалентными орбитами вообще должен происходить обмен импульсом. С другой стороны, выводы из наблюдений над спектрами, сделанные на основе принципа соответствия, говорят о том, что общие периодические свойства электронных орбит всегда одинаковы, независимо от того, есть в атоме эквивалентные электроны или нет. Простейший случай появления эквива-

---

[1] *M. Born*, *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1923, 16, 229; ср. также *M. Born*. Vorlesungen über Atommechanik, 4 Kap., § 49.

лентных электронов мы имеем в атоме гелия, в нормальном состоянии которого оба электрона можно считать одноквантовыми. Несмотря на многочисленные попытки [2], в этом случае так и не удается построить такую модель атома, которая отвечала бы всем требованиям и, в частности, давала бы согласующееся с опытом значение основного терма в спектре гелия. В свете же указанной выше трудности, касающейся периодических свойств орбиты, модель атома гелия в основном состоянии, может быть, и вообще нельзя построить на основе классической механики.

Насколько глубока несостоятельность известных до сих пор теоретических принципов, отчетливее всего проявляется в мультиплетной структуре спектров и в аномальном эффекте Зеемана. С одной стороны, за последние годы в этой области были экспериментально установлены удивительно простые и красивые закономерности, обладающие значительной общностью; с другой стороны, при попытке объяснить эти закономерности оказывается, что их простота не удовлетворяет обычным принципам квантовой теории. Представляется даже, что необходимо отказаться от сопоставления электронам в стационарных состояниях атома орбит, однозначно определенных в смысле обычной кинематики, так как для объяснения разных сторон поведения энергии атомов в этих состояниях приходится формально привлекать разные орбиты одного и того же электрона. Этот отказ, может быть, перестанет выглядеть так странно, если мы будем смотреть на него с выработанной при обсуждении дисперсионных явлений (см. § 16) точки зрения, согласно которой физической реальности отвечают только частоты света, излучаемого при переходах, а не частоты обращения электронов, входящие в механические модели.

Недостатки единой физической основы для теории атомов, имеющих более одного электрона, неоднократно пытались обойти с помощью так называемых классических эрзац-моделей, в которых представление классической механики о том, что между отдельными электрически заряженными элементарными частицами в атоме действуют кулоновские силы, соответственным образом упрощается или видоизменяется. После этого к к этим эрзац-моделям применяется, возможно, модифицированная, квантовая теория периодических систем. Так, существенные черты структуры линий в спектрах удалось объяснить с помощью эрзац-модели внешнего электрона, испытывающего действие центральной силы со стороны атомного остатка. Развивая эту модель атома, Бор сумел дать простое и убедительное квантовотеоретическое объяснение даже появлению в последующих периодах естественной системы элементов химически подобных элементов, например металлов групп железа и платины и редких земель. Однако несмотря на эти большие успехи центральной модели атома, мы должны сознавать ее ограниченность, проявляющуюся не только при попытке теоретически вычислить значения спектральных термов, но и при

[2] *H. A. Kramers*. Z. Phys., 1923, 13, 312; см. там же библиографию: *A. Sommerfeld*. J. Opt. Soc. America, 1923, 7, 509; Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 3 Kap., § 6.



В. ПАУЛИ и А. ЭЙНШТЕЙН
(Лейден, 1926)

попытке найти объяснение простой экспериментальной взаимосвязи между свойствами рентгеновских и оптических спектров. Еще более проблематичными, нежели центральная модель атома, являются другие эрзац-модели, предложенные для объяснения сложной структуры спектров и аномального эффекта Зеемана.

В качестве достаточно надежной основы, кроме условия частот, которое проявило себя как точный закон природы, можно рассматривать, пожалуй, только принцип соответствия. Под этим принципом мы подразумеваем здесь не только требование об общем совпадении статистических результатов квантовой и классической теорий в предельном случае больших квантовых чисел, но и чисто квантовое утверждение о том, что сопровождаемые излучением переходы между стационарными состояниями атома взаимосвязаны с периодическими свойствами типов движения, сопоставляемых совокупности этих состояний. Однако этот принцип не определяет, в смысле обычной кинематики, орбиты электронов для отдельного стационарного состояния атома.

§ 28. Общие закономерности спектральных серий

Мы начнем с краткого изложения общих закономерностей оптических спектральных серий. Конечно, мы не будем приводить здесь полного обзора всех материалов спектроскопических наблюдений [3], но рассмотрим только важнейшие теоретические представления о спектрах и строении атомов, основанные на результатах опыта.

Еще в § 1 было подчеркнуто, что частоты линий в спектральных сериях можно представить в виде разностей спектральных термов и что в соответствии с условием частот спектральные термы можно считать равными деленным на постоянную Планка значениям энергии стационарных состояний атома, излучающего данный спектр. При этом множество этих термов больше множества термов спектра водорода (22). Однако из этих термов можно извлечь последовательности, имеющие большое сходство с сериями в спектре водорода. В так называемых дуговых спектрах эти последовательности можно представить в виде

$$E_n = -\frac{hR}{(n+\delta)^2}, \tag{1}$$

где R — постоянная Ридберга, а δ при возрастании n быстро стремится к постоянному пределу. Обычно вводится эффективное квантовое число n^* по формуле

$$E_n = -\frac{hR}{n^{*2}}. \tag{2}$$

[3] См. монографии: *F. Paschen, R. Götze.* Seriengesetze der Linienspektren. Berlin, 1922; *A. Fowler.* Report on Series and Line Spectra. London, 1922; см. далее Handbuch der Physik, Bd. 21.

Ридберг полагал, что разность $n^* - n$ является приблизительно постоянной, тогда как Ритц прибавил еще одно слагаемое δ_2/n^2. Полученная в результате формула Ридберга — Ритца имеет вид

$$E_n = -\frac{hR}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2} + \ldots\right)^2}. \tag{3}$$

Форма записи здесь указывает на то, что мы берем только начальные члены разложения в ряд по убывающим степеням n. В общем случае справедливо разложение разности $n^* - n$ в ряд по убывающим степеням n^*:

$$n^* - n = \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}} + \ldots \tag{4}$$

Постоянные δ_1, δ_2, . . . могут быть как положительными, так и отрицательными, и значения их различны для разных последовательностей спектральных термов. Абсолютное значение n, очевидно, имеет смысл устанавливать только в тех случаях, когда при подходящем выборе n значение δ получается очень малым по сравнению с единицей. Мы еще вернемся к этому вопросу позднее. Следует также подчеркнуть, что имеются случаи, когда эти разложения в ряд оказываются невозможными, так как значения n^* испытывают нерегулярные изменения. *Спектральной серией* называется последовательность линий, возникающая при комбинировании фиксированного терма (конечного состояния при излучении) с численно меньшими термами, входящими в одну последовательность термов. Общий терм при этом, как легко видеть, проявляется в виде *границы* серии.

Еще не все спектры удалось разложить на серии и последовательности термов. Но после того как в последние годы был достигнут существенный прогресс в расшифровке спектров — стоит только назвать здесь полное разложение спектра неона по сериям, произведенное Пашеном [4],— можно надеяться, что разложение в конце концов окажется возможным для всех атомных спектров.

Первый шаг в теоретическом объяснении оптических спектров сделал Бор [5], высказав идею, что появляющиеся в дуговых спектрах спектральные термы соответствуют таким стационарным состояниям, в которых оптический (внешний) электрон нейтрального атома проводит по крайней мере подавляющую часть своего периода обращения на расстояниях, больших по сравнению с размерами орбит прочих электронов атома. С точки зрения этой идеи, очевидно, становится понятной универсальность появления постоянной Ридберга в формулах для спектральных термов, так как внешний электрон подавляющую часть времени подвергается дей-

---

[4] *F. Paschen*. Ann. Phys., 1919, 60, 405; 1920, 63, 201.

[5] *N. Bohr*. Abhandlungen über Atombau, Abh. I, S. 11; Abh. VI, S. 80; Abh. IX, S. 115; см. также Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., «Наука», 1970, стр. 84, 162, 169, 194, 247, 318.— *Ред.*).

ствию сил, приблизительно равных силам для того случая, когда в центре (ядре) были бы сосредоточены электроны атомного остатка, т. е. действию кулоновских сил однократно заряженного положительного ядра. Затем теория была уточнена в том отношении, что в формулы для спектральных термов более тяжелых элементов вместо постоянной Ридберга для водорода была введена постоянная R_∞ [см. § 20, уравнение (23)], соответствующая бесконечно большой массе ядра, поскольку поправку на движение ядра для тяжелых элементов можно просто опустить.

Исходя из этой идеи, Бор показал далее, что для так называемых искровых спектров, испускаемых $(p - 1)$-кратно ионизированными атомами, в которых внешний электрон притягивается p-кратно заряженным атомным остатком, постоянную Ридберга R в формуле для термов (1) или (2) следует заменить на p^2R в соответствии с общей формулой (27) § 20:

$$E_n = -\frac{p^2Rh}{(n+\delta)^2} = -\frac{p^2Rh}{n^{*2}}. \tag{5}$$

В частности, спектры однократно ионизированных атомов $(p = 2)$ допускают такую же аналогию с искровым спектром гелия, какую проявляют спектры нейтральных атомов со спектром водорода. Бор называет спектр, изображаемый формулой (5), «спектром рода p».

Теоретическое предсказание относительно таких спектров полностью подтвердилось, и сегодня мы знаем много простых искровых спектров и спектров более высокого порядка. Сначала Фаулер [6] показал, что дублетный спектр Mg можно выразить в виде (5) при $p = 2$, и потому его следует сопоставить однократно ионизированным атомам. Для искровых спектров прочих щелочноземельных элементов то же самое показал Фюс [7]. В соответствии с правилом Зоммерфельда и Косселя [8] для спектроскопического смещения эти спектры оказываются полностью аналогичными также по их тонкой структуре, о которой будет сказано позднее (§ 35 и 36), спектрам нейтральных атомов щелочных металлов, предшествующих им в естественной системе и имеющих такое же число электронов, как и соответствующие однократно ионизированные атомы щелочноземельных металлов. Аналогичное положение наблюдается и для искровых спектров металлов с более высокой валентностью. Далее, Пашен [9] сумел расположить по сериям спектр двукратно ионизированного алюминия (Al^{2+}, обозначается также Al III), соответствующий $p = 3$, а Фаулер [10] обнаружил еще спектр трехкратно ионизированного Si IV, соответствующий $p = 4$. Таким образом, мы имеем «натриеподобный» ряд

$$Na,\ Mg^+,\ Al^{2+},\ Si^{3+}.$$

---

[6] *A. Fowler*. Trans. Roy. Soc. London, 1914, **214**, 225.

[7] *E. Fues*. Ann. Phys., 1920, **63**, 1; о спектрах Zn^+, Cd^+ и Hg^+ см.: *G. Salis*. Ann. Phys., 1925, **76**, 145.

[8] *A. Sommerfeld*, *W. Kossel*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1919, 240.

[9] *F. Paschen*. Ann. Phys., 1923, **71**, 142; об Al^+ см. там же, стр. 545.

[10] *A. Fowler*. Proc. Roy. Soc. London, 1923, **A103**, 413; Philos. Trans., 1925, **225**, 1.

Многочисленные спектры высокоионизированных атомов в области между видимым и рентгеновским спектрами недавно исследовали Милликен и Боуэн[11]. Наряду с прочим мы знаем теперь достаточно полно «литиеподобный» ряд



$$\mathrm{Li},\ \mathrm{Be}^{+},\ \mathrm{B}^{2+},\ \mathrm{C}^{3+}.$$

К важным результатам этих исследований, относящимся к сложной структуре спектров, мы еще вернемся далее.

Особый интерес представляет искровой спектр Li (Li^{+} или Li II). Этот спектр искали долго, но безуспешно, пока он не был обнаружен Шюлером[12] и Вернером[13]. Как и аналогичный ему спектр гелия, он содержит две системы термов, которые в общем не комбинируются друг с другом, а именно пара- и ортосистемы, причем первая обладает простой последовательностью термов, а вторая имеет сложную тонкую структуру. (Спектр ортогелия состоит из дублетов, компоненты которых разрешены, вероятно, неполностью.) Водородоподобный спектр Li^{2+} еще неизвестен.

Тот факт, что эти спектры действительно излучаются высокоионизированными атомами, следует не только из теоретического представления серий по формуле (5), но во многих случаях подтверждается прямыми опытами, например опытами по возбуждению электронным ударом или опытами Вина[14] по свечению каналовых лучей в высоком вакууме, где перезарядка ионов исключена.

Здесь необходимо указать еще на одно важное обстоятельство. Если все термы в спектре можно представить в виде (5), то это также значит, что в пределе $n \to \infty$, т. е. при полном отрыве электрона от атома, энергия всегда одинакова (ведь она была принята за нулевую точку). Между тем это будет уже не так, если остающийся ион имеет много состояний. Разности энергии для этих состояний тогда будут равны разностям границ серий, и для того чтобы термы можно было описывать формулой Ридберга — Ритца (5), к значениям термов, отсчитываемым от их общего начального уровня, в общем случае необходимо еще прибавлять аддитивную постоянную. Такая ситуация существует для спектра неона, спектральные термы которого соответствуют различным возбужденным состояниям оптического электрона и в то же время двум различным состояниям атомного остатка (Ne^{+}).

Второй шаг в теоретическом объяснении спектральных серий, сделанный Зоммерфельдом[15], относится к вопросу о распаде термов на различные последовательности, не существующему для спектра водорода. Этот распад Зоммерфельд объяснил тем, что действие атомного остатка на электрон описывается центральной силой, отличающейся от силы Кулона. В этом случае стационарные состояния внешнего электрона характери-

[11] *R. A. Millikan, J. S. Bowen.* Phys. Rev., 1924, **23**, 1; **24**, 223, 289; 1925, **25**, 591, 600; **26**, 150; 310.
[12] *H. Schüler.* Naturwissenschaften, 1924, **12**, 579; Ann. Phys., 1925, **76**, 292.
[13] *S. Werner.* Nature, 1925, **115**, 191; **116**, 574.
[14] *W. Wien.* Ann. Phys., 1922, **69**, 325.
[15] *A. Sommerfeld.* München. Ber., 1915, S. 425; 1916, S. 131.

зуются двумя квантовыми числами, радиальным и азимутальным, которые определяются условиями:

$$\oint p_r\, dr = n_r h, \qquad \int_0^{2\pi} p_\varphi\, d_\varphi = 2\pi p_\varphi = kh. \tag{6}$$

В частном случае, когда центральная сила мало отклоняется от кулоновской, орбита похожа на кеплеров эллипс, только совершающий дополнительное вращение в плоскости орбиты. Тогда величина

$$n = n_r + k \tag{7}$$

переходит в квантовое число спектра водорода, и поэтому ее называют вообще главным квантовым числом, а число k определяет параметр кеплеровой орбиты в соответствии с уравнением (56) § 21, так что получаются n_k-орбиты, известные из теории тонкой структуры Зоммерфельда (см. рис. 3). Поэтому мы должны вообще считать, что квантовое число k характеризует различные последовательности термов; данное число k соответствует определенной последовательности термов. Очевидно, согласно этой модели, такая последовательность термов должна начинаться значением главного квантового числа, не меньшим k, и потому всегда имеем

$$k \leqslant n. \tag{8}$$

Это требование действительно выполняется всегда. Однако бывает, что иногда выпадают еще и некоторые удовлетворяющие неравенству (8) значения n, что тесно связано со структурой атомного остатка (ср. § 30 и 31).

Последовательности термов с $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots$ условно обозначаются как s-, p-, d-, f-, g-, h-. . .-термы. Для щелочных и щелочноземельных металлов основными термами (нормальными состояниями) являются s-термы, но для других элементов это уже не так, и, например, основными состояниями трехвалентных элементов Al, Tl, Ga будут p-термы.

То обстоятельство, что описание атома с помощью центральной модели является физически оправданным, вытекает прежде всего из того, что для центральных орбит в отсутствие внешних возмущающих силовых полей всегда выполняется характерное правило отбора, следующее из принципа соответствия [см. § 10, уравнение (76)][16]:

$$\Delta k = \pm 1. \tag{9}$$

Нормально комбинируются между собой только термы s и p, p и d, d и f и т. д. Если мы введем для самых глубоких s-, p-, d-, f-термов временные обозначения $1s$, $2p$, $3d$, $4f$, то чаще всего будут встречаться серии:

главная серия	$1s - np$,	$n = 2, 3, \ldots;$
I побочная серия	$2p - ns$,	$n = 3, 4, \ldots;$
II побочная серия	$2p - nd$,	$n = 3, 4, \ldots;$
серия Бергмана	$3d - nf$,	$n = 4{,}5, \ldots.$

[16] См. *N. Bohr.* Q. d. L., Teil III.

Но, кроме того, в общем случае будут также встречаться остальные разрешенные правилом (9) комбинации, частично также с термами, отвечающими более высоким k. Так же как и в спектре водорода, на изменения главного квантового числа ограничения не накладываются.

Зоммерфельд показал также, что на основе модели центральных сил можно объяснить и формулу Ридберга — Ритца. Он показал это для случая, когда потенциальная энергия дополнительного центрального взаимодействия $V(r)$ вдоль всей орбиты мала по сравнению с кулоновской энергией $-pe^2/r$, так что $V(r)$ можно рассматривать как малое возмущение. Тогда в радиальном фазовом интеграле

$$J_r = (n-k)h = \oint p_r\,dr = \oint \sqrt{2m_0W - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)}\,dr$$

можно произвести разложение в ряд по степеням $V(r)$. Однако мы получим здесь формулу Ридберга — Ритца при более общих предположениях [17]. Для $V = 0$, т. е. при интегрировании по той кеплеровой орбите, которая имеет такие же значения энергии W и момента импульса p_φ, как и истинная орбита, после введения определенного формулой (5) квантового числа n^*, очевидно, получается

$$(n^* - k)h = \oint \sqrt{2m_0W - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}}\,dr.$$

Отсюда для разности $\delta = n^* - n$ следует

$$(n^* - n)h = \oint \left[\sqrt{2m_0W - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}} - \sqrt{2m_0W - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)}\right]dr. \tag{10}$$

При такой записи необходимо помнить, что пределы интегрирования по r в обоих интегралах в общем случае будут различными, однако в плоскости комплексного переменного можно выбрать общий контур интегрирования. Вместо разложения второго интеграла по $V(r)$ можно также, предполагая, что $V(r)$ при увеличении r достаточно быстро убывает до нуля — не медленнее, чем $1/r^3$, — разложить выражение (10) в ряд по степеням W, или, что то же самое, по степеням $1/n^{*2}$. Это разложение имеет следующий физический смысл. Оба подкоренных выражения в правой части (10), т. е. p_r на истинной орбите и $(p_r)_0$ на взятой для сравнения кеплеровой орбите, вообще могут заметно различаться только при не очень больших r. Но при малых r орбиты можно заменить приходящими из бесконечности траекториями с теми же импульсом и энергией $W = 0$ (дуга кеплерова эллипса при этом заменяется дугой параболы). Это приближение формально сводится к разложению (10) в ряд по степеням W. В частности,

[17] См. по этому поводу *D. R. Hartree*. Proc. Roy. Soc. London, 1924, **A106**, 552.

для $W = 0$ получаем

$$\delta_1 h = \oint \left[\sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}} - \sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)} \right] dr, \tag{11}$$

причем интегрирование теперь проводится по контуру в виде петли, проходящей от $\infty - i\varepsilon$ вдоль вещественной оси вокруг точки $r = r_{\min}$ до $\infty + i\varepsilon$. При наших допущениях относительно $V(r)$ подынтегральная функция в бесконечности стремится к нулю не медленнее, чем $V(r)\, r^{1/2} \sim r^{-5/2}$, и интеграл сходится. Для «поправки Ритца» δ_2 в разложении (4) в силу равенства

$$\delta_2 = -Rh \frac{d(n^* - n)}{dW} \quad \text{при} \quad W = 0$$

получаем аналогичное выражение

$$\delta_2 = -Rm_0 \oint \left[\frac{1}{\sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r}}} - \frac{1}{\sqrt{-\frac{p_\varphi^2}{r^2} + \frac{pe^2}{r} - V(r)}} \right] dr \tag{12}$$

с тем же контуром интегрирования, как и выше. Подынтегральное выражение убывает не медленнее, чем $V(r)\, r^{3/2} \sim r^{-3/2}$, так что интеграл сходится. Величины δ_1 и δ_2 не обязательно должны быть здесь малыми, так как $V(r)$ на внутренней части орбиты может принимать достаточно большие по абсолютной величине значения. Заметим еще, что δ_1 в соответствии с формулой (11) имеет такой же знак, как и $V(r)$, при условии, что $V(r)$ не изменяет знака вдоль всей орбиты. Таким образом, если дополнительная центральная сила всегда вызывает притяжение, т. е. потенциал $V(r)$ отрицателен, то поправка Ридберга отрицательна и $n^* < n$ (при силах же отталкивания — наоборот). Как будет показано далее, почти без исключений соответствует действительности случай дополнительной силы притяжения.

Еще одну простую интерпретацию формулы Ридберга — Ритца мы получаем, по Бору [18], исходя из общего соотношения для вариации энергии ближайших орбит:

$$\delta E = \sum \omega_k \delta J_k.$$

Образуем здесь вариацию для двух орбит с одинаковым моментом импульса и, поскольку момент импульса определяет «параметр», с одинаковой внутренней частью орбиты, но с различными значениями переменной действия $J = nh$, соответствующей главному квантовому числу n:

$$\delta E = \omega \delta J.$$

---

[18] *N. Bohr.* Guthrie Lecture, Proc. Phys. Soc. London, 1923, 35, 275. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 380.— *Ред.*). Ср. также *M. Born.* Vorlesungen über Atommechanik.

Но такое же соотношение выполняется и для кеплеровой орбиты с теми же значениями энергии и импульса:

$$\delta E = \omega^* \delta J^*,$$

где J^* — величина, связанная с эффективным квантовым числом n^* формулой $J^* = n^* h$; ω^* — частота обращения по кеплеровой орбите. Если теперь в первом приближении (поскольку на «внешней части» орбиты, время пребывания на которой занимает преобладающую часть периода, дополнительная сила очень мала) мы приравняем обе частоты обращения ω и ω^*

$$\omega = \omega^*, \tag{13$_1$}$$

то получим

$$\delta J = \delta J^*$$

и, следовательно,

$$J = J^* + c_1,$$

где значение c_1 при постоянном орбитальном моменте импульса фиксировано. Полагая во втором приближении, что разность периодов обращения $1/\omega - 1/\omega^*$ при заданном моменте импульса постоянна, т. е. не зависит от J_2:

$$\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega^*} = c_2, \tag{13$_2$}$$

и интегрируя равенство

$$\delta (J - J^*) = \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega^*}\right) \delta E = c_2 \delta E,$$

получаем

$$J - J^* = c_1 + c_2 E. \tag{14}$$

Эта формула, очевидно, эквивалентна формуле Ридберга — Ритца (4). Наоборот, следствиями этой формулы (4) в первом и втором приближениях являются соотношения (13_1) и (13_2), из которых последнее придает постоянной Ридберга простой кинематический смысл.

Для дальнейшего анализа сериальных термов различных элементов с помощью модели центральных сил целесообразно, как указал Бор [19], различать два типа центральных орбит, между которыми, конечно, имеются и переходные формы. Это — орбиты первого рода, на которых электрон всегда остается вне атомного остатка и дополнительная центральная сила относительно мала, и, далее, орбиты второго рода, или орбиты «с нырянием» («Tauchbahnen»), на которых внешний электрон, — конечно, на короткое по сравнению с полным периодом обращения время — проникает в область атомного остатка. Рассмотрим далее орбиты этих двух типов по очереди, причем одновременно получим также критерии для идентификации того или иного типа орбиты на основании экспериментальных закономер-

[19] *N. Bohr.* Ann. Phys., 1923. **71**, 228.

ностей для спектральных термов. При этом обсудим также вопрос об определении абсолютных значений главного квантового числа.

Заметим для предварительной ориентировки, что рассматриваемые здесь спектральные термы, характеризуемые двумя квантовыми числами n и k, в действительности распадаются в общем случае еще на ряд сравнительно часто следующих друг за другом термов. К обсуждению этой *сложной структуры спектров* и тесно связанного с ней факта, когда спектральные термы атома распадаются на несколько систем (для спектра гелия об этом уже говорилось выше, а спектральные термы щелочноземельных металлов также образуют две системы), мы еще возвратимся ниже (§ 35 и далее).

§ 29. Центральные орбиты первого рода. Поляризуемость атомного остатка

Орбитами первого рода можно считать слабовозмущенные кеплеровы орбиты с медленным вращением перигелия в плоскости орбиты; внешний электрон на них в основном пребывает вне области атомного остатка. Эти орбиты появляются во всяком случае тогда, когда минимальное расстояние электрона от ядра, оцененное по формуле (56) § 21 из значения параметра, существенно превышает размеры атомного остатка. Это минимальное расстояние для не очень близких к кругу эллипсов приблизительно равно половине параметра; размеры атомного остатка можно оценивать различными способами, например с помощью теории кристаллических решеток. Этим способом, например, для аналогичных благородным газам атомных остатков щелочных металлов от Na до Cs и ионов щелочноземельных металлов от Mg^+ до Ba^+ получаются значения, слабо возрастающие с порядковым номером от 1,5 до 3 радиусов атомов водорода. Отсюда, а также из свойств сериальных термов можно заключить, что орбитам первого рода соответствуют: в случае Li безусловно все термы с $k \geqslant 2$, в случае Na и K, а также Mg, Ca и их ионов все термы с $k \geqslant 3$ и, наконец, в случае элементов Rb, Cs; Sr^+, Ba^+; Sr, Ba термы с $k \geqslant 4$.

Для более точного определения эффективных квантовых чисел, соответствующих этим спектральным термам, Борн и Гейзенберг [20], Хартри [21] и Шредингер [22] существенно использовали возникающие при индуцированной электрической поляризации атомного остатка силы притяжения, на роль которых указывал Бор [23]. Если атомный остаток находится в однородном электрическом поле напряженностью $\mathfrak{E}$, то он приобретает параллельный и равнонаправленный с $\mathfrak{E}$ индуцированный момент

$$\mathfrak{M} = \alpha\mathfrak{E},$$

---

[20] *M. Born, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1924, 23, 388.
[21] *D. R. Hartree.* Proc. Cambridge Philos. Soc., 1923, 21, 625; 1924, 22, 409, 464; Proc. Roy. Soc. London, 1924, A106, 552.
[22] *E. Schrödinger.* Ann. Phys., 1925, 77, 43.
[23] *N. Born.* Ann. Phys., 1923, 71, 228.

где α — так называемая поляризуемость. Если мы теперь будем считать поле внешнего электрона на атомном остатке приблизительно однородным и имеющим напряженность e/r^2 и будем брать здесь значение поляризуемости такое же, как в постоянных полях, то дипольный момент атомного остатка, постоянно направленный к внешнему электрону, по величине будет равен $M = \alpha e/r^2$. Но диполь с моментом M, направленный к внешнему электрону, притягивает этот электрон с силой $2Me/r^3$, т. е. в нашем случае с силой $2\alpha e^2/r^5$. Таким образом, потенциальная энергия этой силы притяжения равна

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \tag{15}$$

Для достаточно удаленных орбит (большие квантовые числа k), на которых потенциальная энергия $V(r)$ сравнительно мала, можно пренебречь членами, пропорциональными α^2, и к водородоподобному терму

p^2Rh/n^2 (p=полное зарядовое число атомного остатка)

прибавляется поправка, равная среднему значению дополнительной энергии (15), вычисленному для движения Кеплера. Эта поправка равна

$$\Delta E = -\frac{Rh}{a_1^3}\frac{3n^2-k^2}{2n^5k^5}Z^4\alpha, \tag{16}$$

где a_1 — радиус одноквантовой орбиты водорода. Это можно также записать в виде формулы Ридберга — Ритца (3):

$$E = -\frac{p^2Rh}{\left(n+\delta_1+\frac{\delta_2}{n^2}\right)^2},$$

причем при последовательном пренебрежении высшими степенями α для δ_1 и δ_2 получаются значения:

$$\delta_1 = -\frac{3p^2\alpha}{4a_1^3k^5}, \qquad \delta_2 = \frac{p^2\alpha}{4a_1^3k^3}. \tag{17}$$

Сравнение с наблюдаемыми спектрами названных выше щелочных металлов показывает прежде всего, что значения α, вычисленные из экспериментальных термов по формуле (16), в пределах одной серии с хорошей точностью постоянны; далее, отношение δ_1/δ_2 воспроизводится соотношениями (17) правильно. Это говорит в пользу того, что сила притяжения пропорциональна $1/r^5$.

Следует ожидать, что значения α будут закономерно изменяться в зависимости от p при сравнении спектров атомов с одинаковым числом электронов. Действительно, из простых соображений размерности величина α должна быть пропорциональна третьей степени радиуса атомного остатка и, таким образом, $\sim Z_{эф}^{-3}$, поскольку последний обратно пропорционален $Z_{эф}$. Здесь $Z_{эф}$ — эффективное зарядовое число ядра. Борн и Гейзенберг получили, например, для натриеподобного ряда эмпирическую формулу

$Z_{эф} = p + 4$ ($p = 1$ для дугового спектра Na, $p = 2$ для искрового спектра Mg и т. д.). Однако закон

$$\alpha = CZ_{эф}^{-3}: \tag{18}$$

приводит к согласию со значениями α, найденными другим способом (из показателей преломления ионов и благородных газов), только в том случае, *если в формулах (15) и (17) для k используются полуцелые значения, а именно* $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, ... *при s-, p-, d- ...-термах*. Это означало бы нарушение правил теории периодических систем, применяемых для вычисления энергии стационарных состояний центрального движения.

Однако надежность этого результата серьезно поколеблена выводами Хартри и Шредингера, установившими, что для разных последовательностей термов необходимо использовать существенно различные значения α, чтобы получить согласие с опытом. Дело в том, что абсолютная величина поправки Ридберга $|\delta_1|$ растет при уменьшении k быстрее, чем следовало бы по формуле (17). Так, например, для p-термов Li приходится брать существенно большее зачение α, чем для d-термов, а для d-термов Na больше, чем для f-термов. Вместе со Шредингером мы объясним это тем, что при вычислении индуцированного дипольного момента атомного остатка в действительности необходимо существенно учитывать неоднородность поля, создаваемого валентным электроном. Такое быстрое увеличение поляризационных сил при уменьшении k приводит к тому, что и орбиты первого рода с не слишком большими значениями k могут уже подходить к ядру заметно ближе, чем кеплерова орбита с тем же значением k. Это обстоятельство играет существенную роль в вопросе о том, какая орбита принадлежит данному спектральному терму: орбита первого или второго рода, и оно может даже обусловить постепенный переход орбиты от одного типа к другому [24]. Впрочем, в случае Li, как подчеркивает Бор, получается интересный результат, что уже для значения α, взятого из p-термов, на основе модели центральных сил не может быть 1_1-орбиты, проходящей вне области атомного остатка.

Мы особенно подчеркиваем, что для рассматриваемых здесь орбит первого рода в спектрах атомов с одинаковыми числами электронов эффективные квантовые числа убывают с увеличением степени ионизации атомного остатка и спектры приближаются к водородоподобным. Действительно, абсолютная величина δ_1 в соответствии с формулами (17) и (18) растет вместе с p, так как для рассматриваемых здесь значений p величина p^2 увеличивается быстрее, чем убывает α вследствие возрастания $Z_{эф}^3$. Например, в приведенном в § 28 ряду спектров Na I, Mg II, Al III, Si IV эффективные квантовые числа d- и f-термов убывают. В § 30 будет показано, что в случае проникающих орбит зависимость эффективных квантовых чисел от заряда ядра носит противоположный характер, так что упомянутое свой-

[24] Здесь трудно судить о том, в достаточной ли мере учтено это обстоятельство в работе Хунда (*F. Hund.* Z. Phys., 1924, **22**, 405), где рассматривается вопрос о различии орбит первого и второго рода.

ство может служить критерием орбит первого рода (ср. приведенную там табл. 2 и рис. 9).

В рассмотренных выше случаях величина α была всегда положительной, а индуцированный электрический момент, направленный по действующему полю, создавал силу притяжения. Действительно, из правила, что эффективное квантовое число всегда меньше главного квантового числа, известно очень мало исключений. К ним относятся, во-первых, p-термы спектра парагелия и, во-вторых, некоторые d- и f-термы Na и Li с большими главными квантовыми числами. Правда, в последних термах еще не совсем установлено, что превышение эффективного квантового числа над главным квантовым числом действительно является реальным, а не вызвано ошибками опыта. Физическая причина этого, а также вытекающих отсюда нерегулярных изменений величины $n - n^*$ в d- и f-термах некоторых спектров [25] в настоящее время пока неизвестна. Другие случаи, когда $n^* > n$, т. е. индуцированный дипольный момент атомного остатка направлен против действующего поля и величина α отрицательна, недавно были объяснены Шредингером [26] с точки зрения, имеющей принципиальное значение. Именно, необходимо учитывать, что внешний электрон создает переменное поле, а поляризуемость атомного остатка α, как показывают дисперсионные явления, зависит от частоты внешнего поля (ср. § 16). Эта зависимость становится заметной тогда, когда частота воздействующего поля приближается к резонансной частоте атомного остатка и при прохождении через резонанс возникает аномальная дисперсия и меняется знак α. Отождествив частоты внешнего поля с частотами излучения света электроном из рассматриваемого терма, а резонансные частоты атомного остатка — приблизительно с частотами поглощения свободного атомного остатка (т. е. атома с более высокой степенью ионизации), Шредингер объяснил аномалии в поведении f-термов спектра Al^+(Al II). Резонанс здесь наступает, когда частота $\nu = (3d) - (nf)$ иона Al^+ совпадает с частотой перехода иона Al^{2+} (Al III). Значения α, вычисленные из эмпирических значений n^* по формуле (16), действительно ведут себя вблизи этой частоты совершенно так же, как показатель преломления вблизи резонансной частоты, и при критической частоте, в частности, происходит перемена знака α. Аналогично ведут себя также f-термы спектра Si III.

§ 30. Проникающие орбиты. Увеличение их главного квантового числа с атомным номером

Сравнение расстояния перигелия центральной орбиты от ядра с размерами атомного остатка, упомянутое в начале предыдущего параграфа, приводит к заключению, что, начиная со второго периода естественной

[25] Ср. по этому поводу *A. Sommerfeld*. Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., VIII Kap., § 8, S. 679. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.— *Ред.*)

[26] *E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1925, **77**, 43.

системы элементов, орбиты, соответствующие s- и p-термам щелочных и щелочноземельных металлов, существенно проникают в область атомного остатка. В элементах первого периода Li, Be, как уже говорилось, орбиты с $k = 2$ проходят далеко вне атомного остатка, а орбиты, соответствующие s-термам этих атомов с $k = 1$, можно считать переходными от орбит первого рода к орбитам второго рода.

На то, что проникающие орбиты рассматриваемого типа можно применять для объяснения s-термов щелочных металлов, указал первым Шредингер [27]; при этом ради простоты следует использовать модель заряженной сферической оболочки для атомного остатка. Систематическое рассмотрение проникающих орбит проведено Бором [23], и в его теории периодической системы орбиты этого рода играют решающую роль. Обсуждение связи с естественной системой элементов мы отложим до следующего параграфа, а здесь рассмотрим спектроскопический материал.

Бор прежде всего подчеркнул, что энергия орбиты, проникающей в атомный остаток, определяется не только главным квантовым числом внешнего электрона, но и главными квантовыми числами электронов атомного остатка. Нагляднее всего это можно показать с помощью следующей, несколько упрощенной по сравнению с действительной, но вполне достаточной для качественных заключений картины центрального поля. Предположим, что вне атомного остатка на внешний электрон действует только кулоновская сила pe^2/r^2, соответствующая полному заряду атомного остатка pe, а внутри атомного остатка внешний электрон испытывает действие такой же силы, как электрон атомного остатка, находящийся на таком же расстоянии r от ядра.

В такой модели часть орбиты, проходящая вне области, занимаемой остатком атома, будет состоять из одинаковых эллиптических витков, повернутых на некоторый угол относительно друг друга. Точное равенство этих витков физически означает, что, во-первых, электрон не передает энергии атомному остатку при прохождении через область, занимаемую последним. Из механики, правда, вовсе не следует, что условие отсутствия обмена энергией должно выполняться с такой строгостью, с какой это происходит в действительности; однако если процесс соударения атома с электроном, обладающим начальной энергией меньше энергии возбуждения, будет упругим, то этому условию можно дать естественное объяснение, а именно: не так существенно, откуда попал электрон внутрь атомного остатка — из бесконечности или с конечного расстояния, заметной разницы между этими двумя случаями не будет. Во-вторых, при прохождении внешнего электрона через внутреннюю область атомного остатка момент импульса также не передается электрону. Это непосредственно связано

---

[27] *E. Schrödinger.* Ann. Phys., 1921, 4, 347.

[28] Предварительное изложение главных результатов теории Бор опубликовал в «Nature», 1921, **107**, 104; **108**, 208; более подробное изложение см.: Z. Phys., 1922, 9, 1 (=3. Aufs., Drei Aufsätze über Spektren und Atombau). (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 285, 301, 318.— *Ред.*). См. также *N. Bohr.* Ann. Phys., 1923, **71**, 228.

с правилом отбора для квантового числа момента импульса $\Delta k = \pm 1$, так как в соответствии с принципом соответствия это правило приводит к следствию, что движение должно быть чисто периодическим, но с наложенной на него равномерной прецессией перигелия. Далее, на основе принятой модели центральных сил величину полуоси внешнего витка a можно вычислить непосредственно из энергии орбиты; это равнозначно с тем, что эта полуось связана с эффективным квантовым числом соотношением, аналогичным равенствам (30) § 20:

$$a = a_1 \frac{n^{*2}}{p},$$

где a_1 — радиус атома водорода, p — зарядовое число атомного остатка.

Разобьем теперь радиальный фазовый интеграл по истинной орбите

$$(n - k) h = \oint\limits_S p_r \, dr$$

на две части, соответствующие внутренней (S_i) и внешней (S_a) частям витка. Дополним теперь внешнюю часть витка до полного кеплерова эллипса, внутреннюю часть которого S_i^* электрон, очевидно, в действительности не проходит, и возьмем также по этому кеплерову эллипсу S^* радиальный фазовый интеграл, по величине равный

$$(n^* - k) h = \oint\limits_{S^*} p_r \, dr.$$

Так как часть S_a является общей для обоих интегралов, то после вычисления получаем

$$(n - n^*) h = \int\limits_{S_i} p_r \, dr - \int\limits_{S_i^*} p_r \, dr. \tag{19}$$

Но эти внутренние части витка для орбит с одинаковым квантовым числом k, т. е. с одинаковым параметром, почти одинаковы. Поэтому здесь мы непосредственно убеждаемся, что разность $n - n^*$, входящая в формулу Ридберга, приблизительно постоянна.

Теперь используем предположение о том, что на внутренней части орбиты на электрон действует такое же силовое поле, как и на внутренний электрон, входящий в состав атомного остатка. С этой целью сравним орбиту внешнего электрона с орбитой электронов атомного остатка, обладающих наибольшим значением главного квантового числа $\bar{n}$ при том же значении k, какое имеет внешний электрон. Внутри атомного остатка имеем

$$p_r^2 = 2mW - \frac{p_\varphi^2}{r^2} + 2mE_p,$$

и для разности значений радиального импульса внешнего электрона p_r

и внутреннего электрона $\bar{p}_r$, очевидно, справедлива формула

$$p_r^2 - \overline{p_r^2} = 2m(W - \overline{W}),$$

где W и $\overline{W}$ — постоянные энергии внешнего и внутреннего электронов соответственно. Но так как для максимального значения r внутреннего электрона $\bar{p}_r = 0$, а $p_r > 0$, то получаем $W > \overline{W}$; таким образом, поскольку для всех r на внутреннем витке $p_r > \bar{p}_r$,

$$\int\limits_{S_i} p_r\,dr > \oint \bar{p}_r\,dr,$$

или

$$\int\limits_{S_i} p_r\,dr > (\bar{n} - k)\,h. \tag{20}$$

Поэтому и для всей орбиты имеем

$$\oint p_r\,dr > (\bar{n} - k)\,h,$$

т. е.

$$n > \bar{n}. \tag{21}$$

Главное квантовое число проникающей орбиты должно быть больше главных квантовых чисел орбит внутренних электронов с одинаковым значением k.

Первую грубую оценку эффективного квантового числа, примерно правильную, впрочем, лишь в том случае, когда интенсивность силового поля внутри атомного остатка намного больше, чем во внешней области, можно получить, пренебрегая в формуле (19) интегралом по внутренней дуге кеплерова эллипса S^* и заменяя интеграл по внутренней дуге истинной орбиты соответствующим интегралом по орбите внутреннего электрона с тем же значением k; последнее сводится к тому, что неравенство (20) превращается в равенство. В соответствии с этим получаем $n - n^* = \bar{n} - k$, или

$$n^* = n - \bar{n} + k. \tag{22}$$

Остановимся теперь несколько подробнее на стационарных состояниях, соответствующих s- и p-термам щелочных металлов. Мы уже сказали, что этим состояниям отвечают проникающие орбиты. Прежде всего эмпирическое значение наиболее глубокого s-терма для Li свидетельствует о том, что этот терм не может относиться к 1_1-орбите, эквивалентной орбитам уже имеющихся двух 1_1-электронов, потому что он должен был быть существенно меньше. Далее, как было указано выше, более отдаленная от ядра 1_1-орбита вследствие поляризационных сил существовать не может, и потому самый глубокий терм атома Li должен соответствовать 2_1-орбите. В предыдущем параграфе было также отмечено, что p-термам атома Li, в отличие от других щелочных металлов, соответствуют орбиты первого рода и значения главного квантового числа для них начинаются с $n = 2$. Как показывает теоретическое объяснение Бором периодической системы

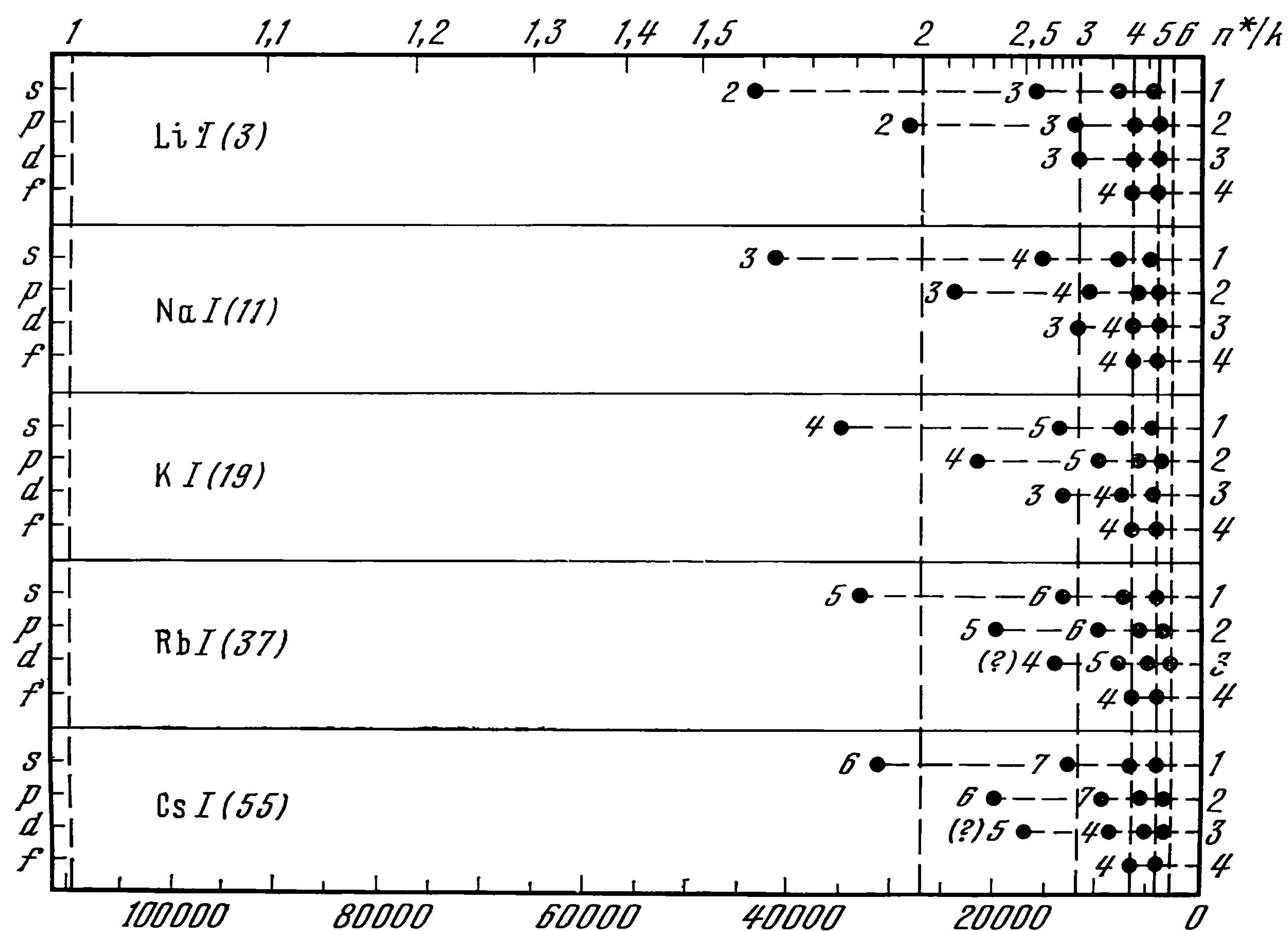


Рис. 6. Спектральные термы дуговых спектров щелочных металлов

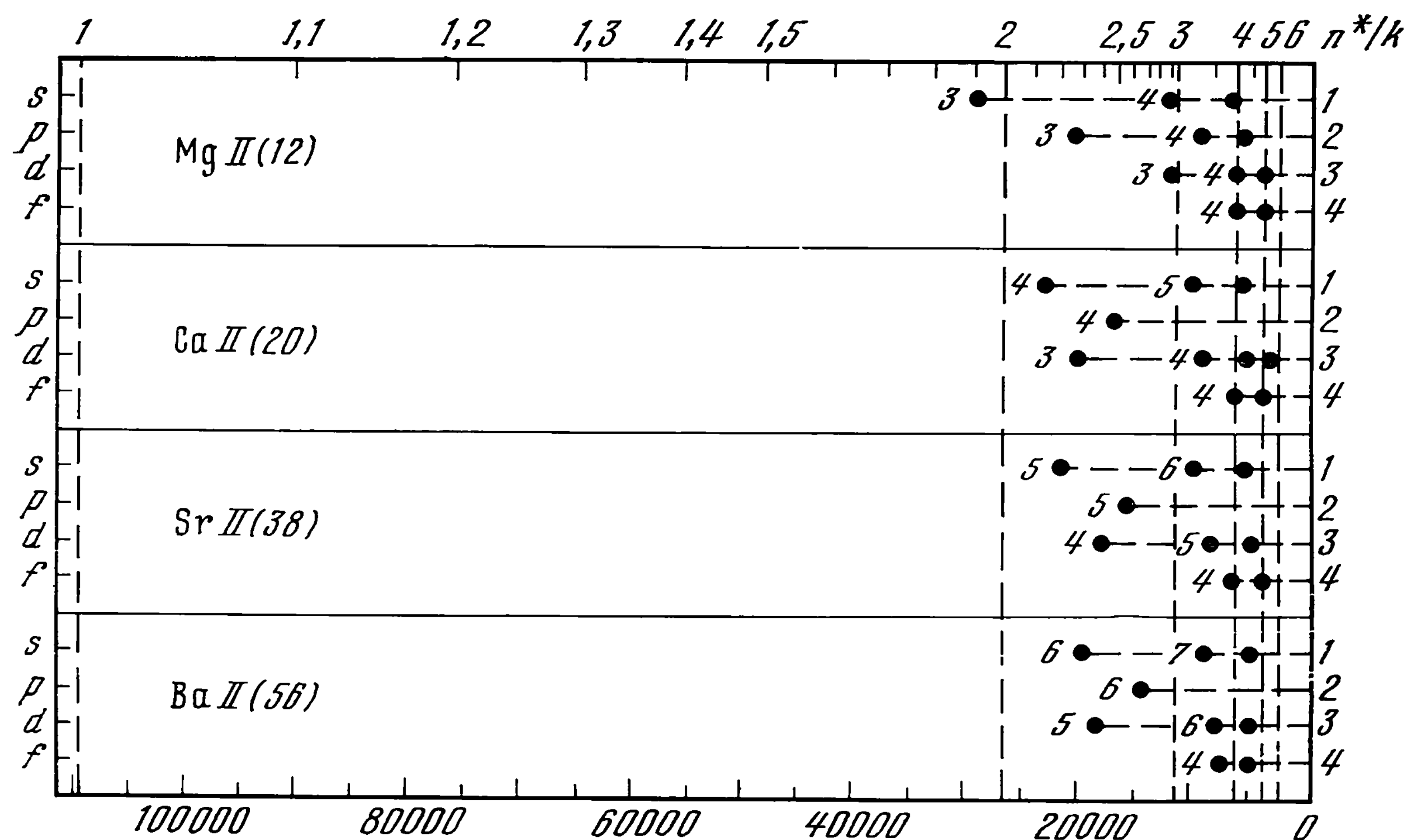


Рис. 7. Спектральные термы искровых спектров щелочноземельных металлов

элементов, о котором мы подробнее скажем в следующем параграфе, в атоме Na атомный остаток содержит 2_1- и 2_2-орбиты, в атоме K — 3_1- и 3_2-орбиты, в атоме Rb — 4_1- и 4_2-орбиты, в атоме Cs — 5_1- и 5_2-орбиты. Далее, оценка размеров орбит для s- и p-термов этих элементов показывает, что эти орбиты являются проникающими, и из условия (21) тогда следует, что главные квантовые числа для соответствующих состояний этих элементов должны возрастать с увеличением порядкового номера. Поэтому для s- и p-термов Na, K, Rb, Cs поочередно имеем $n \geqslant 3$, $n \geqslant 4$, $n \geqslant 5$, $n \geqslant 6$. Из оценки по формуле (22) далее следует, что это закономерное возрастание главного квантового числа не согласуется со слабым увеличением эффективных квантовых чисел с порядковым номером. Действительно, эффективное квантовое число для всех рассмотренных элементов лежит для самого глубокого s-терма между 1,5 и 2, для самого глубокого p-терма — между 2 и 2,5. С другой стороны, формула (22) дает для этих самых глубоких термов, для которых $n - \bar{n} = 1$, эффективное квантовое число для s-терма ($k = 1$) $n^* = 2$, для p-терма ($k = 2$) $n^* = 3$. Заметим еще, что при полуцелых значениях k из формулы (22) получились бы, очевидно, меньшие значения n^*. Однако этой очень грубой оценки эффективного квантового числа, конечно, недостаточно для того, чтобы сделать выбор между полуцелыми и целыми значениями k. Тем не менее, основываясь на этой оценке, мы вместе с Бором можем заключить, что модель центральных сил, несмотря на постоянное возрастание главного квантового числа состояний гомологов в периодической системе элементов при увеличении атомного номера, воспроизводит свойства этих состояний примерно правильно.

На рис. 6—8 показаны взятые из таблиц Бора [29] значения термов в дуговых спектрах щелочных металлов, а также в искровых и дуговых спектрах щелочноземельных металлов. В последних спектрах различные n_k-термы соответствуют двум системам термов и потому являются двойными; однако на рисунках сложная структура их не отображена. Значения термов отложены в шкале волновых чисел, а для искровых спектров поделены еще на 4 в соответствии с формулой (5); на верхней границе рисунка нанесена также шкала эффективных квантовых чисел.

Что касается приведенных на рисунках значений главного квантового числа, то следует прежде всего заметить, что характер орбит, соответствующих d-термам Rb и Cs с $k = 3$, вызывает сомнения. Если это проникающие орбиты, то значения их главного квантового числа для Rb должны начинаться с $n = 4$, а для Cs — с $n = 5$, потому что, как будет показано в следующем параграфе, в атомных остатках этих элементов должны существовать 3_3-орбиты для Rb и 4_3-орбиты для Cs. В то же время не следует упускать из вида, что самым глубоким d-термам этих элементов могут соответствовать 3_3-орбиты первого рода, располагающиеся целиком вне области атомного остатка. Последняя возможность была принята Бором; однако мы будем отдавать предпочтение первой возможности из соображений систематики, которые будут рассмотрены в следующем параграфе. Соответ-

[29] *N. Bohr*. Ann. Phys., 1923, 71, 228.

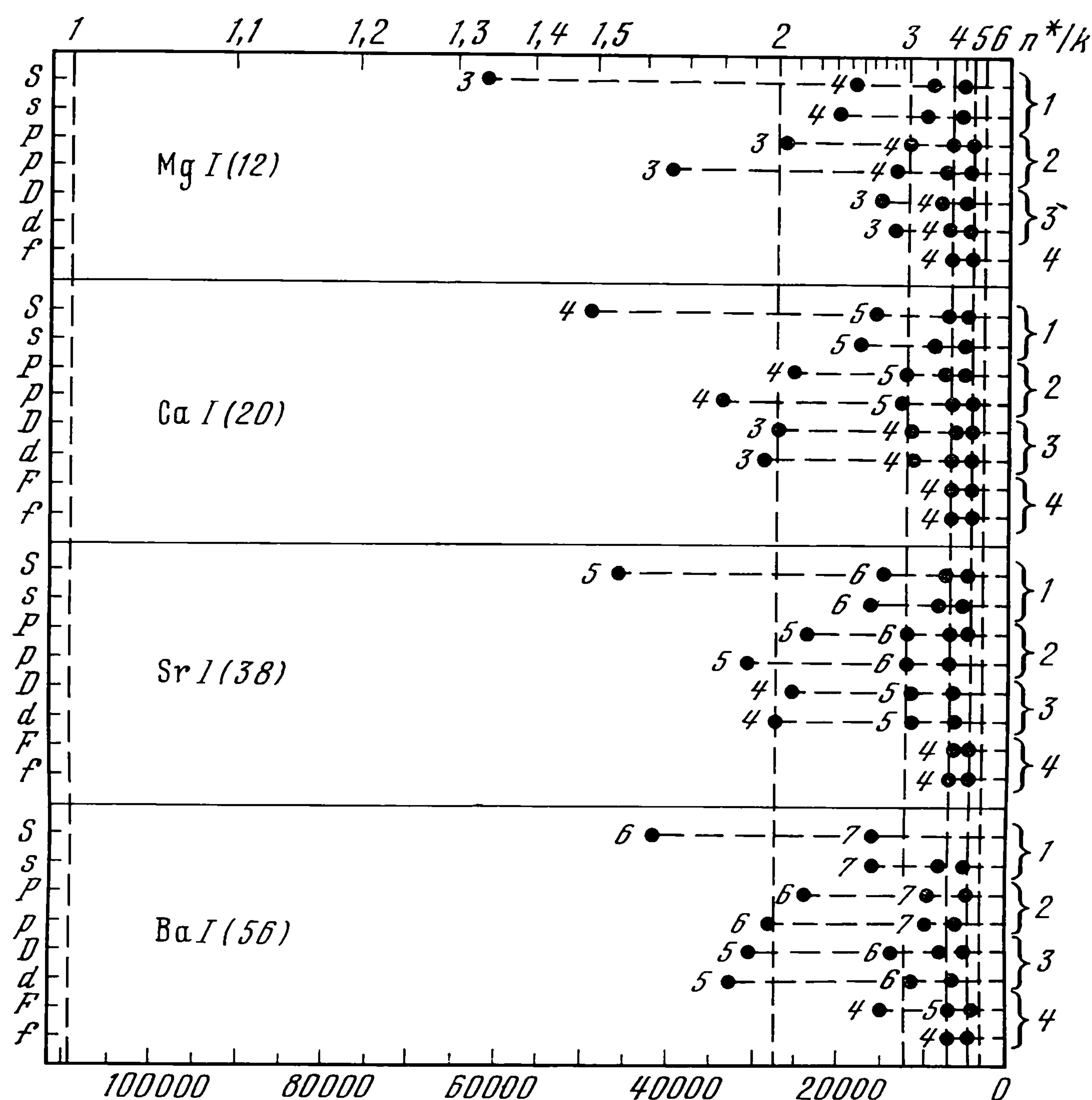


Рис. 8. Спектральные термы дуговых спектров щелочноземельных металлов

ствующие числа на рисунках отмечены вопросительным знаком. Однако в случае таких спектральных термов Sr, Sr^{+} и Ba, Ba^{+} мы, несомненно, имеем дело с проникающими орбитами, и главные квантовые числа имеют указанные там значения. Если не учитывать упомянутый выше сомнительный случай, то справедливо дополнительное правило, что главные квантовые числа термов дуговых и искровых спектров щелочноземельных металлов равны главным квантовым числам соответствующих термов дугового спектра предшествующего щелочного металла. Однако особенность дуговых спектров щелочноземельных металлов заключается в том, что самый глубокий s-терм в них является простым, а в триплетной системе он отсутствует. Теоретическое объяснение этому дается в § 47.

Рассмотрим теперь подробнее спектры атомов с одинаковым числом электронов, но разным полным зарядом. В предыдущем параграфе уже говорилось о том, что эффективные квантовые числа термов в таких спектрах для орбит первого рода с возрастанием заряда атома убывают. Напротив, для проникающих орбит эффективные квантовые числа гомологичных термов при постоянном числе электронов и возрастающем заряде ядра должны возрастать. В действительности же по мере возрастания

Таблица 2

Зависимость эффективных квантовых чисел от атомного номера

	Na I	Mg II	Al III	Si IV		Na I	Mg II	Al III	Si IV
$3s$	1,627	1,902	2,074	2,195	$3d$	2,989	2,969	2,949	2,935
$4s$	2,642	2,920	3,092	3,212	$4d$	3,987	3,961	3,938	3,922
$5s$	3,647	3,925	4,097	4,217	$5d$	4,986	4,958	4,933	4,917
$3p_1$	2,117	2,265	2,370	2,450	$4f$	3,9984	3,9965	3,9957	3,9955
$4p_1$	3,133	3,287	3,392	3,471	$5f$	4,9982	4,9959	4,9949	4,9939
$5p_1$	4,138	4,294	4,399	3,478					

заряда ядра относительное различие между силовыми полями вне и внутри атомного остатка уменьшается [причем оценка эффективного квантового числа (22) перестает быть применимой], и поэтому энергетические свойства таких атомов приближаются к свойствам одноэлектронного атома, а n^* стремится к n. Поэтому такое поведение, как указал Пашен, можно использовать для того, чтобы различать орбиты первого рода от орбит второго рода. Очень изящно это можно показать на примере натриеподобного ряда Na, Mg^+, Al^{2+}, Si^{3+}. Эффективные квантовые числа p- и d-термов этих спектров, взятые из цитированных в § 28 работ Пашена и Фаулера, приведены в табл. 2, а на рис. 9 изображены термы этих спектров. Видно, что для s- и p-термов, соответствующих проникающим орбитам, значения n^* с возрастанием заряда ядра увеличиваются, тогда как для d- и f-термов, соответствующих орбитам первого ряда, они убывают.

Другой пример поведения дуговых и искровых спектров атомов с одинаковым числом электронов, имеющий еще большее принципиальное значение, мы видим в спектрах K ($Z = 19$) и Ca^+ ($Z = 20$). В спектре калия 3_3-орбита относится еще к первому ряду, но из рис. 6 и 7 видно, что эффективное квантовое число $3d$-терма при переходе к Ca^+ убывает настолько сильно, что этот терм здесь уже «перегоняет» самый глубокий p-терм (4_2): в спектре K I он еще выше, чем 3_3-терм, а в спектре Ca II он уже ниже. Это можно объяснить тем, что эта орбита здесь уже втягивается поляризационными силами внутрь атомного остатка, где расположены 3_1- и и 3_2-орбиты. Ведь при увеличении заряда ядра энергия состояния 3_3 должна приближаться к энергии водородоподобного состояния, т. е. к энергии состояний 3_1 и 3_2, тогда как орбита 4_1 при этом должна обладать существенно большей энергией. Сверх этого можно по аналогии полагать, вместе с Бором, что в двукратно заряженном ионе следующего элемента — скандия (Sc^{2+}) орбита 3_3 «перегоняет» даже орбиту 4_1, т. е. соответствует нормальному состоянию атома. Аналогичное положение существует для орбиты 4_3 в сравнении с орбитами 5_1 и 5_2 в случае атомов соответствующих элементов четвертого периода естественной системы Rb, Sr^+, Y^{2+}, а также для

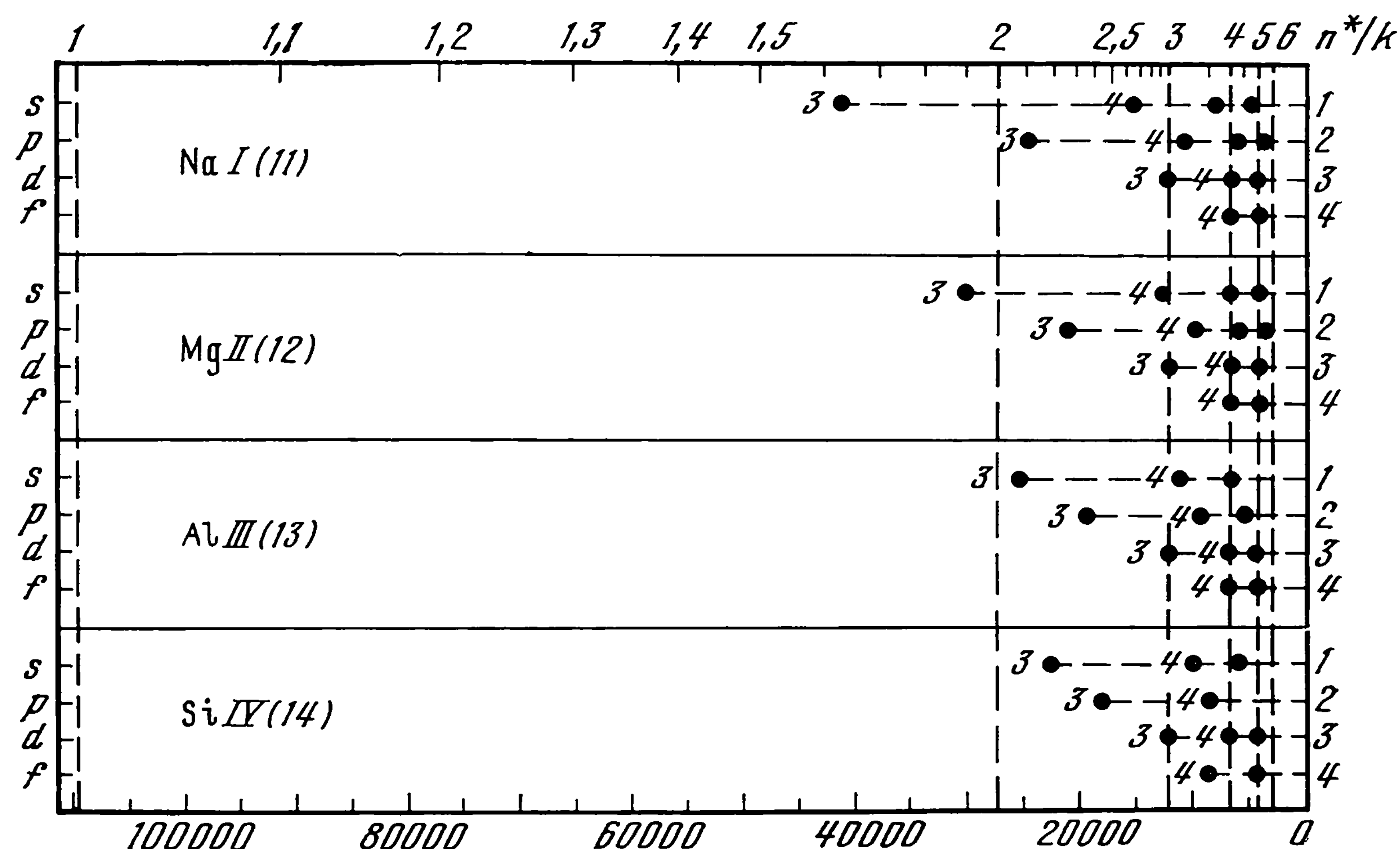


Рис. 9. Спектральные термы натриеподобных атомных ионов

орбиты 5_3 в сравнении с орбитами 6_1 и 6_2 в спектрах первых трех элементов шестого периода Cs I, Ba II, La III.

Вообще можно сказать, что проникновение орбит внутрь области атомного остатка энергетически более выгодно при меньших k, чем при больших k, и поэтому может оказаться, что из двух состояний меньшей энергией обладает (т. е. лежит ниже) состояние с бо́льшим главным квантовым числом, если значение k для него меньше, чем для другого состояния. Если же мы будем рассматривать эти состояния (с данными значениями n и k) при постоянном числе электронов, но при растущем заряде ядра, то энергетические свойства в конце концов должны опять приближаться к свойствам водородоподобных атомов, и поэтому должна существовать точка, где состояние с меньшим главным квантовым числом «перегоняет» другое состояние и выходит на более глубокий уровень. Эта ситуация имеет решающее значение для развитой Бором теории периодической системы.

Взаимосвязь между гомологичными дуговыми и искровыми спектрами, по крайней мере для атомов типа щелочных металлов, можно уточнить с помощью дальнейшего усовершенствования модели центральных сил. Ван Урк [30], развивая первоначальные соображения Шредингера, показал, что s- и p-термы в спектре натрия можно хорошо уложить в схему Бора для главных квантовых чисел, если применить для атомного остатка модель равномерно заряженной сферической оболочки радиусом 1,358 a_0 (a_0 — радиус водорода) [31]. Значительно более точное представление спектра нат-

[30] *Th. van Urk.* Z. Phys., 1923, 13, 268.
[31] Формулы, относящиеся к модели сферической оболочки, приведены в статье: *A. Sommerfeld, G. Wentzel.* Handbuch der Radiologie, 1925, Bd. VI S. 189.

рия было достигнуто Фюсом [32] и Хартри [33] с помощью эмпирически подобранного поля центральных сил без попытки теоретического вычисления. Потенциальную энергию этого силового поля можно записать в виде

$$E_p = -\frac{Z(r)\,e^2}{r},$$

причем эффективный заряд ядра $Z(r)$ непрерывно убывает от своего полного значения вблизи ядра до полного заряда атомного остатка p во внешней области. По значениям термов, получаемых в таком поле, можно предсказывать термы гомологичных искровых спектров. Действительно, функцию $Z(r)$ можно написать таким образом:

$$Z(r) = p + f\left(\frac{r}{r_0}\right),$$

где r_0 — величина, изображающая размеры атомного остатка. Поэтому функцию $Z(r)$ для искровых спектров атомов с одинаковым числом электронов можно вывести с помощью преобразования подобия из эмпирической функции $Z(r)$ для дугового спектра соответствующего ряда. Для определения отношения величин r_0 для этих спектров Фюс использовал данные по рентгеновским термам. Можно также, учитывая обратную пропорциональность размеров орбиты заряду ядра для стационарных состояний водородоподобного атома, положить $r_0 = c/(Z - s)$ (c и s — постоянные). Собственно, для натриеподобного ряда следовало бы разбить функцию $f(r/r_0)$ на две части $f_1(r/r_1) + f_2(r/r_2)$ с различными радиусами r_1 и r_2, соответствующими внутренним одноквантовым и внешним двуквантовым электронам атомного остатка. Однако вторая часть значительно больше первой.

Далее, в формуле (4) для $n - n^*$

$$-(n - n^*) = \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^{*2}} \qquad (4')$$

величина δ_1 оказывается пропорциональной $1/(Z - s)$, а δ_2 — пропорциональной $1/(Z - s)^3$. Все эти теоретические результаты довольно хорошо согласуются с опытом как для ряда натрия, так и для ряда лития, так что по дуговому спектру одного элемента можно с большой точностью предсказывать те термы гомологичного искрового спектра следующего элемента, которые соответствуют орбитам, проникающим внутрь атомного остатка.

Недавно Фюс [34] указал еще на одну трактовку этой взаимосвязи, представляющую интерес для теории рентгеновских спектров. Если вместо формулы (5) для терма с определенными значениями квантовых чисел

[32] *E. Fues.* Z. Phys., 1922, **11**, 364; **12**, 1; 1923, **13**, 211.

[33] *D. R. Hartree.* Proc. Cambridge Philos. Soc., 1923, **21**, 625; 1924, **22**, 409, 464; Proc. Roy. Soc. London, 1924, **A106**, 552.

[34] *E. Fues.* Ann. Phys., 1925, **76**, 299.

написать выражение

$$E_{n,\,k} = -\frac{Rh}{n^2} Z^2_{\text{эф}} = -\frac{Rh}{n^2}(Z-s)^2, \tag{23}$$

то зависимость этого терма от атомного номера в спектрах атомов с одинаковым числом электронов можно представить в виде

$$s = s_\infty + \frac{a}{Z-b}, \tag{24}$$

причем a и b — постоянные.

Полученные результаты описывают свойства гомологичных искровых и дуговых спектров сначала только для случая, когда имеется один-единственный валентный электрон. В других случаях положение намного сложнее, так как вследствие сильного влияния излучающего электрона на внешние электроны атомного остатка ему уже нельзя приписывать раз и навсегда заданную конфигурацию [35].

Рассматриваемая здесь усовершенствованная модель центральных сил позволила более точно сформулировать не только связь между спектрами атомов с одинаковым числом электронов, но и еще один отличительный признак для орбит первого и второго рода, указанный Фюсом [36]. В то время как постоянная δ_1 в формуле Ридберга — Ритца (4) в общем случае отрицательна и для орбит первого рода, и для орбит второго рода, постоянная δ_2 для орбит первого рода положительна [ср. уравнение (17) § 29], а для орбит, проникающих внутрь атомного остатка, отрицательна. В соответствии с формулами (13_1) и (13_2) это означает, что для проникающих орбит период обращения электрона от одного перигелия до другого меньше, чем период обращения по кеплеровой орбите с теми же значениями энергии и момента импульса. Это также понятно, так как некоторое удлинение пути вследствие вращения перигелия компенсируется в случае проникающих орбит существенным повышением скорости электрона, обусловленным тем, что силы притяжения внутри атомного остатка на истинной орбите больше, чем на кеплеровой орбите. Сформулированное здесь правило о знаке постоянной Ритца действительно выполняется, за небольшим числом исключений.

Относительно формы проникающих орбит можно сказать, что орбиты, соответствующие s- и p-термам щелочных металлов (конечно, за исключением p-термов Li), проникают внутрь атома примерно на такую же глубину, на какую вошла бы кеплерова орбита с теми же значениями энергии и момента импульса при обращении электрона вокруг ядра с полным зарядовым числом Z (если экранированным, то очень слабо). Это вытекает, например, из элементарных оценок для модели атомного остатка в виде заряженных сферических слоев. Поэтому минимальное расстояние этой ор-

---

[35] Ср. *N. Bohr*. Ann. Phys., 1923, **71**, 228, где рассматриваются различные случаи такого влияния излучающего электрона на атомный остаток.

[36] *E. Fues*. Z. Phys., 1922, **11**, 364; **12**, 1; 1923, **13**, 211.

биты от ядра равно приблизительно половине ее параметра p, т. е. $\frac{1}{2}\frac{k^2}{Z}a_0$. Соответственно орбиты, отвечающие s-термам ($k = 1$), подходят к ядру даже ближе орбит 1_1-электронов, для которых расстояние от ядра составляет приблизительно $\frac{1}{Z}a_0$, тогда как орбиты, соответствующие p-термам ($k = 2$), проникают в область атомного остатка между 1_1- и 2_2-электронами. Таким образом, согласно развитой Бором модели атома с центральными силами, орбиты различных групп электронов взаимно перекрещиваются, и потому, собственно, едва ли можно говорить об определенных «оболочках». Бор [37] указал также на значение, которое может иметь глубокое проникновение орбит, соответствующих s-термам, в вопросе о различии в спектрах изотопов.

Проблема применения принципа соответствия к оценке интенсивностей линий в серии на основе модели центральных сил, пригодной для определения термов, была в деталях рассмотрена Томасом [38] на примере Na. Однако при сравнении с опытом большое значение приобретает принципиальная неопределенность количественных утверждений, присущая выводам об интенсивности спектральных линий при современной формулировке принципа соответствия. Формулы для разложения Фурье центральных орбит, проникающих в атомный остаток, были выведены также Хойтом [39].

Интересные орбиты переходного типа, промежуточные между орбитами первого и второго рода, были рассмотрены Вентцелем [40]. Именно существуют такие поля центральных сил, в которых при заданном k проникновение орбит в атомный остаток начинается только с некоторого определенного главного квантового числа, а при малых значениях этого числа орбиты располагаются во внешней области. В критической точке при этом главное квантовое число испытывает скачок на несколько единиц, и мы приходим таким образом к «сломанной» серии Ридберга. Однако пока не доказано, что такие случаи встречаются в действительности. Спектры одно-, двух- и трехвалентных элементов, следующих за заполнением «оболочки из восемнадцати электронов», где такие явления могли бы встречаться, будут рассмотрены в § 32 в связи с обсуждением периодической системы.

§ 31. Боровская теория естественной системы элементов

После того как мы рассмотрели подробно в § 30 следствия, вытекающие из спектральных серий элементов с точки зрения квантовой теории строения атома, дадим теперь систематическое изложение развитой Бором теории естественной системы элементов. Вначале приведем изображение

[37] *N. Bohr*. Nature, 1922, **109**, 745; ср. также *S. Rosseland*. Nature, 1923, **111**, 357.
[38] *W. Thomas*. Z. Phys., 1924, 25, 169.
[39] *F. C. Hoyt*. Phys. Rev., 1925, 25, 174.
[40] *G. Wentzel*. Z. Phys., 1923, 19, 53.

Рис. 10. Естественная периодическая система химических элементов

системы Менделеева в форме, предложенной Юлиусом Томсеном и часто используемой Бором (рис. 10). Последовательные столбцы содержат семь «периодов» системы химических элементов, расположенных в порядке возрастания атомных номеров. Каждый из этих периодов заканчивается благородным газом, и мы должны предполагать, что это было бы верно и для седьмого периода, если бы соответствующие атомные ядра не становились нестабильными, как об этом свидетельствует радиоактивность этих элементов. Смысл обрамлений на рисунке мы разъясним позднее. Длины периодов, т. е. числа содержащихся в них элементов, даются последовательностью

$$2,\ 8,\ 8,\ 18,\ 18,\ 32,\ (32),\ \ldots,$$

и уже Ридберг указал на то, что числа 2, 8, 18, 32, ... имеют вид $2\cdot 1^2$, $2\cdot 2^2$, $2\cdot 3^2$, $2\cdot 4^2$, ..., $2n^2$.

Квантовотеоретическое объяснение Бором этой естественной системы основывается на следующих принципах. В каждом стационарном состоянии атома каждому электрону сопоставляется определенная «n_k-орбита», как впервые было указано Зоммерфельдом в теории тонкой структуры спектра водорода и затем применено им также для классификации сери-

альных термов. Эту классификацию Бор применяет и в том случае, когда в атоме имеется несколько эквивалентных электронов с одинаковым символом n_k. Это оправдывается тем, что, согласно опыту и принципу соответствия, для этих случаев также остаются в силе характерные для центральных орбит правила отбора при переходах, при которых происходит изменение квантовых чисел только для одного-единственного электрона (хотя механика привела бы здесь к очень сложным типам центральных орбит). На этом пути мы приходим к тому, чтобы каждую n-квантовую группу электронов в атоме, применительно к стационарным состояниям центрального движения, разделить на n-подгруппы соответственно значениям 1, 2, ..., n вспомогательного квантового числа k.

Теперь Бор рассматривает последовательный захват Z электронов некоторым ядром с зарядом Ze. Каждый из этих процессов захвата сопровождается испусканием спектральной серии, и ступеням этого процесса соответствуют упомянутые в § 28 спектры Z-го, $(Z — 1)$-го, ..., 2-го, 1-го рода, причем последний из них является дуговым спектром рассматриваемого элемента. Хотя спектры, соответствующие очень высокому заряду ядра, в общем неизвестны, этот пробел можно заполнить с помощью соображений, основанных на подобии спектров атомов с различным зарядом ядра, но с одинаковым числом электронов. Однако следует подчеркнуть, что в теории Бора решающее значение имеют случаи, когда этого подобия уже нет, так как энергетические свойства различных n_k-состояний даже при одинаковом числе и одинаковой конфигурации электронов могут существенно зависеть от зарядового числа ядра. Руководящим при изучении процесса соединения электронов с данным ядром является принцип *постоянства квантовых чисел*. Этот принцип утверждает, что квантовые числа n_k, соответствующие различным электронам некоторого атомного иона в состоянии с наименьшей энергией, т. е. в нормальном состоянии, сохраняют свои значения при добавлении еще одного электрона (при том же заряде ядра). Во избежание недоразумений следует, однако, заметить, что существуют, конечно, такие стационарные состояния, которые соответствуют возбуждению нескольких электронов и возникают, например, при захвате ионом еще одного электрона, прежде чем этот ион перейдет в свое нормальное состояние (о таких состояниях будет сказано в § 46).

Для объяснения естественной системы элементов существенное значение имеет еще правило *заполнения электронных групп в атоме*. Это правило заключается в том, что n-квантовая группа не может принять больше $2n^2$ электронов ни при испускании или поглощении света, ни при каких-либо внешних воздействиях. Число $2n^2$ при этом берется сначала из указанных выше эмпирических длин периодов. Если бы такого ограничения числа электронов в n-квантовой группе не существовало, то, очевидно, в нормальном состоянии атома все электроны находились бы в одноквантовых состояниях. Но *существование многоквантовых орбит в нормальном состоянии атомов* с большим порядковым номером однозначно вытекает не только из соображений химии, но из свойств рентге-

новских спектров, обсуждаемых далее в § 33. Что же касается теоретического объяснения правила заполнения электронных групп в атоме, то Бор сначала полагал, что это правило можно связать с ограничениями, накладываемыми на процессы перехода принципом соответствия. Однако дальнейшее развитие представлений о строении атома показало, что эта мысль неправильна. Более того, исследования Стонера [41] позволили связать этот вопрос со сложной структурой спектров, а также дать объяснение числу $2n^2$ для электронов в заполненной n-квантовой группе. Эту взаимосвязь мы сможем обсудить подробнее только после рассмотрения закономерностей сложной структуры спектров (см. § 47), а здесь же коснемся вопроса о заполнении подгруппы, характеризуемой некоторыми заданными значениями n и k. Бор рассмотрел возможность, что для подобной подгруппы существует временно замкнутое состояние, такое, что при добавлении новых электронов с тем же главным квантовым числом оно снова «открывается». Однако мы сделаем более простое предположение, что число электронов в заполненной n_k-подгруппе представляет характеристическую постоянную, величина которой не зависит от наличия электронов в других подгруппах той же самой n-квантовой главной группы. Это предположение, по-видимому, не только согласуется с теоретическими рассуждениями Стонера, но и отвечает, кажется, всем данным спектроскопии и химии. Как будет показано ниже, на основании этого предположения из данных опыта следует, что постоянная, указывающая число электронов в заполненной n_k-подгруппе, вообще равна $2\,(2k - 1)$.

Теперь, исходя из этих принципов и используя полученные в § 30 соотношения для энергии в модели центральных сил, мы кратко обсудим объяснение Бором главных особенностей естественной системы элементов в порядке возрастания атомных номеров.

Мы знаем, что сначала в атоме водорода, а затем в однократно ионизированном гелии первый электрон занимает 1_1-орбиту. Процесс присоединения второго электрона можно наблюдать в дуговом спектре гелия, линии которого недавно были измерены Лайманом [42] также и в ультрафиолетовой области. Этот спектр, как уже было сказано, состоит из двух систем термов, а именно из систем орто- и парагелия. Из наблюдений Лаймана следует, что нормальному состоянию гелия соответствует глубоко лежащий терм $1S$ (1_1-орбита), принадлежащий системе парагелия, тогда как больший по величине терм спектра ортогелия $2s$, лежащий значительно выше, соответствует *метастабильному состоянию гелия*, в котором второй электрон связан на 2_1-орбите. Существование такого метастабильного состояния впервые было обнаружено Франком и Райхе [43] и надежно установлено в опытах по электронным столкновениям, выполненных самим Франком и другими. К теоретическому истолкованию этого результата мы еще вернемся при обсуждении сложной структуры спектров

---

[41] *E. C. Stoner*. Philos. Mag., 1924, 48, 719.
[42] *Th. Lyman*. Astrophys. J., 1924, 60, 1; Philos. Mag., 1924, 41, 814.
[43] *J. Franck*, *F. Reiche*. Z. Phys., 1920, 1, 154.

(§ 36); здесь же только укажем на аналогию со спектрами щелочноземельных металлов, также состоящими из двух систем термов, причем в первой (простой) системе содержится S-терм нормального состояния, тогда как во второй (триплетной) системе отсутствует s-терм с таким же главным квантовым числом, как в нормальном состоянии (ср. рис. 8 в § 30). Во всяком случае мы можем констатировать, что второй электрон в нормальном состоянии гелия связывается на 1_1-орбите. Поэтому то же самое следует предположить относительно двух первых электронов и для всех следующих элементов.

Тем самым первый, одноквантовый, период системы заканчивается, потому что третий электрон в нормальном состоянии Li, как можно видеть на рис. 6 и как уже было сказано в § 30, занимает 2_1-орбиту; то же самое верно для четвертого электрона в Be, как можно заключить по аналогии со спектрами прочих щелочноземельных металлов. Дуговой спектр B еще не проанализирован, в отличие от искрового спектра углерода (C II), для которого распределение линий по сериям указано Фаулером [44]; последний спектр также относится к связыванию пятого электрона. Оказывается, что этот спектр не содержит s-терма с $n = 2$ и что самый глубокий терм в нем — это p-терм, и таким образом следует, что пятый электрон в нормальном состоянии иона C^+ связан на 2_2-орбите. *Отсюда заключаем, что 2_1-подгруппа заполняется двумя электронами.* Следует предположить, что во всех следующих элементах до неона (10) включительно электроны, следующие за четвертым, связаны на 2_2-орбите, что согласуется со всеми известными к настоящему времени спектроскопическими данными. В частности, атом C содержит наряду с двумя 1_1-электронами и двумя 2_1-электронами еще два 2_2-электрона, тогда как реализуемая в атоме Ne двухквантовая группа состоит из двух 2_1- и шести 2_2-электронов.

Образование третьего периода от Na(11) до Ar(18) происходит совершенно аналогично второму периоду: как было указано в § 30, тот факт, что валентные электроны Na, Mg^+ и Mg в нормальном состоянии связаны на 3_1-орбитах, непосредственно вытекает из спектров этих элементов, а в следующем элементе Al(13) последний электрон занимает уже 3_2-орбиту (ср. рис. 13, § 32). Действительно, самым глубоким в дуговом спектре этого элемента является p-терм, а s-терм, соответствующий $n = 3$, в этом спектре отсутствует. Поэтому и здесь мы будем предполагать, что подгруппа с $k=1$ заполняется двумя, а подгруппа с $k = 2$ шестью электронами и что эти заполненные группы 3_1 и 3_2 реализуются в трехквантовой конфигурации аргона.

Однако в четвертом периоде мы встречаемся с новыми обстоятельствами. Следующий за аргоном щелочной металл K в нормальном состоянии имеет 19-й электрон на 4_1-орбите, поскольку она соответствует более прочной связи, чем 3_1-орбита. Это вытекает не только из экспериментально наблюдаемых спектров, но и из простой теоретической оценки на основе модели центральных сил [например, из формулы (22)]. Однако, как было показа-

---

[44] *A. Fowler.* Proc. Roy. Soc. London, 1924, A105, 299.

но в § 30, из этой же модели следует, что при связывании того же девятнадцатого электрона ядром с более высоким зарядовым числом должна, наконец, наступить такая ситуация, когда атом приближается к водородоподобному, и более прочной связи начинает соответствовать не 4_1-орбита, а 3_3-орбита. Изучение спектров показывает, что эта ситуация наступает уже для следующего элемента Sc(21). Хотя второй искровой спектр этого элемента еще и неизвестен, из первого искрового, а также из дугового спектра этого элемента, по-видимому, следует, что в нормальном состоянии Sc сверх конфигурации аргона имеются два 4_1-электрона и один 3_3-электрон. Соответственно ион Sc^{2+}, несмотря на равное число электронов (19), не обладает такой конфигурацией, как атом K. Аналогичную ситуацию следует ожидать также для следующих элементов, что влечет за собой отклонения от правила Зоммерфельда—Косселя для спектроскопического смещения.

С точки зрения последовательного захвата и связывания электронов ядром именно в следующих элементах, как подчеркивал Бор, должна происходить конкуренция между 3_3- и 4_1-орбитами, так что в каждом атоме при образовании орбит этих двух типов будет существовать своего рода равновесие. Представление о постепенном заполнении внутренней группы электронов атома в третьем периоде, к которому естественно приводят квантовые принципы Бора, дает нам объяснение важнейших химических и физических свойств элементов этой группы, так называемой группы железа (которая на рис. 10 обведена рамкой). Это показал уже Ладенбург [45] еще до создания теории Бора, положив сначала вне связи с квантовой теорией аналогичное объяснение свойств этих элементов (а также гомологичных элементов следующего периода и редкоземельных элементов). Во-первых, заполнение внутренней группы электронов приводит к тому, что внешняя конфигурация, а значит, и химические свойства последующих элементов оказываются сходными. Во-вторых, 3_3- и 4_1-электроны связаны с ядром менее прочно, что объясняет склонность этих элементов к образованию ионов различной валентности, а также окрашенность диссоциированных растворов солей этих металлов (катионов), обусловленную наличием линий поглощения в видимой области спектра. Далее, становятся понятными парамагнитные свойства диссоциированных растворов солей этих металлов. Действительно, если катионы многих металлов, например щелочных и щелочноземельных металлов, обладают замкнутой конфигурацией, гомологичной конфигурации атома благородного газа, причем результирующий момент импульса и магнитный момент для этой конфигурации всегда равны нулю, то в катионах металлов группы железа конфигурация электронов, очевидно, не замкнута и поэтому открыта возможность для парамагнетизма (подробнее см. § 48). Наконец, согласно недавнему исследованию Хунда [46], спектры рассматриваемых элементов, которые, однако, требуют точного учета закономер-

---

[45] *R. Ladenburg.* Z. Elektrochem., 1920, **26**, 262.
[46] *F. Hund.* Z. Phys., 1925, **33**, 345.

ностей сложной структуры при интерпретации, также отлично согласуются со сделанным предположением о распределении электронов по группам.

После того как трехквантовая группа заполнена, снова начинают заполняться 4_1- и 4_2-оболочки, и в Kr(36), замыкающем четвертый период, заполняется опять характерная для благородных газов «оболочка из восьми электронов», содержащая две орбиты с $k = 1$ и шесть орбит с $k = 2$. Так как длина всего четвертого периода равна 18, то заполненная трехквантовая группа должна содержать также 18 электронов, и в силу нашего основного предположения о независимости числа электронов в заполненной подгруппе от числа электронов в остальных подгруппах мы получаем отсюда, что 3_3-*орбиты заполняются десятью электронами.* Поэтому, вероятно, следовало бы ожидать, что трехквантовая группа замыкается Ni(28), где сверх конфигурации аргона имеется как раз еще десять электронных орбит. Однако энергетические уровни располагаются здесь так, что конфигурация в виде заполненной трехквантовой группы соответствовала бы возбужденному состоянию никеля, а в нормальном состоянии атом Ni, видимо, имеет восемь 3_3-электронов и два 4_1-электрона. Однако в однократно заряженном ионе следующего элемента — меди (Cu^+), надо полагать, реализуется заполненная трехквантовая конфигурация. Это следует, во-первых, из диамагнитных свойств растворов, содержащих этот ион, и, во-вторых, из дугового спектра меди, имеющего в своей главной части простую структуру, аналогичную структуре спектров щелочных металлов.

В то же время и химические, и спектральные свойства меди указывают на то, что 3_3-электроны в ней связаны еще очень непрочно. Так, например, медь в химических соединениях встречается не только в одновалентном, но и в двухвалентном состоянии, а в спектре ее содержатся многочисленные термы, соответствующие одновременному возбуждению внешнего электрона и одного электрона атомного остатка. Самый глубокий из этих термов, образующий, как и термы щелочных металлов, узкий дублет, по своим магнитооптическим свойствам и комбинационной способности имеет характер d-терма, и, согласно Хунду и Шенстону [47], его можно объяснить следующим образом. Здесь один электрон трехквантовой группы перескакивает на 4_1-орбиту, так что в этой группе имеется дырка, а два электрона движутся на 4_1-орбите, и подгруппа 4_1 оказывается заполненной. Характер терма в таком случае определяется именно дыркой в рассматриваемой группе, и мы убедимся еще в этом на многих примерах. Этой конфигурации соответствует метастабильное состояние атома меди. Аналогичный терм имеется также в рассмотренном недавно Салисом [48] искровом спектре следующего элемента — цинка. Однако у этого эле-

---

[47] *F. Hund.* Z. Phys., 1925, **33**, 345; *A. G. Shenstone.* Nature, 1925, **116**, 467. Более раннюю попытку Бора объяснить эти термы (*N. Bohr.* Ann. Phys., 1923, **71**, 228), едва ли можно признать удачной.

[48] *G. Salis.* Ann. Phys., 1925, **76**, 145.

мента 3_3-электроны связаны настолько прочно, что он в химических соединениях является исключительно двухвалентным. Дуговой спектр цинка имеет такую же структуру, что и спектры щелочноземельных металлов. Спектр следующего элемента, трехвалентного галлия — Ga(31), аналогичен спектру алюминия. Нормальному состоянию соответствует одна 4_2-орбита, а s-терм с $n = 4$ отсутствует в согласии с предположением о заполнении 4_1-подгруппы двумя электронами (ср. рис. 13 § 32). К вопросу о значениях главных квантовых чисел для термов этих спектров мы вернемся в § 32.

Заполнение оболочек в пятом периоде полностью аналогично их заполнению в четвертом периоде. После того как в Rb(37) и Sr(38) 37-й и 38-й электроны заполнят 5_1-орбиту, в следующих элементах группы палладия наступает конкуренция между 4_3- и 5_1-орбитами, причем 37-й электрон в ионе Y^{2+} впервые связывается на 4_3-орбите. В ионе Ag^+ наряду с 4_1- и 4_2-группами (конфигурация криптона) имеется также 4_3-группа, заполненная десятью электронами. О физических и химических свойствах металлов группы палладия можно сказать то же самое, что и о свойствах металлов группы железа, а спектры Ag, Cd и In полностью аналогичны спектрам Cu, Zn и Ga. Искровой спектр кадмия Cd также был разложен на серии Салисом. В благородном газе Xe(54), замыкающем пятый период, кроме групп 4_1, 4_2 и 4_3 (последняя из них образует оболочку из восемнадцати электронов), заполнены также группы 5_1 и 5_2 (оболочки из восьми электронов).

У первых элементов шестого периода — цезия и бария — следующие электроны связываются на 6_1-орбитах, а в двукратно заряженном ионе следующего элемента лантана— La^{2+} 55-й электрон связывается на 5_3-орбите, тогда как нейтральный лантан содержит один 5_3- и два 6_1-электронов. Однако в следующих элементах проявляется новое обстоятельство, так как не только 5_3-орбита оказывается связанной сильнее, чем 6_1-орбита, но даже 4_4-орбита связывается прочнее, чем 5_3-орбита. Поэтому в этих элементах, начиная с Ce(58), при сохранении внешней конфигурации происходит заполнение 4_4-электронов. Так как при этом постепенно достраивается более глубоко лежащая внутренняя группа электронов, то соответствующие элементы в химическом отношении являются значительно более сходными, чем в предыдущих периодах. Они образуют *семейство редкоземельных элементов* и химически все являются трехвалентными. Простейшая возможность для построения четырехквантовой группы состояла бы в том, что внешняя конфигурация в атомах редкоземельных элементов, всегда одинаковая, состоит из одной 5_2- и двух 6_1-орбит, тогда как в растворах солей этих элементов трехкратно заряженные ионы этих элементов, утратившие 5_3- и 6_1-орбиты, сверх конфигурации ксенона имеют исключительно 4_4-орбиты. Растворы этих солей в общем также являются окрашенными и парамагнитными (ср. § 48).

Из того факта, что длина шестого периода равна 32, следует, что четырехквантовая группа в целом содержит точно 32 электрона и, значит, *заполненная 4_4-подгруппа состоит из 14 электронов*. Соответственно этому

предполагаем, что элемент Ср(71) [49] замыкает четырехквантовую группу, и это согласуется также со свойствами этого элемента. Следующий элемент с атомным номером 72 ко времени построения Бором теории естественной системы был еще неизвестен. Так как четырехквантовая оболочка здесь уже заполнена, то теория предсказывала, что этот элемент уже не будет трехвалентным, т. е. не будет принадлежать к редким землям, а должен быть четырехвалентным аналогично цирконию. Поэтому теория Бора получила эффектное подтверждение, когда Хевеши и Костеру в лаборатории Бора действительно удалось обнаружить в циркониевых минералах элемент с атомным номером 72, названный ими гафнием (Hf), причем свойства этого элемента также соответствовали теоретическим предсказаниям.

В следующих элементах шестого периода (семейство платиновых металлов), аналогично предшествующему периоду, происходит сначала заполнение 5_3-подгруппы, которое заканчивается в однократно заряженном ионе золота — Au^+ (оболочка из восемнадцати электронов). Спектры элементов Au(79), Hg(80), Tl(81) тогда должны быть аналогичными спектрам соответствующих элементов предшествующего периода Ag, Cd, In. В благородном газе радоне ($Z = 86$) кроме четырехквантовой группы и подгрупп 5_1, 5_2, 5_3 заполнены также две первые подгруппы 6_1 и 6_2 шестиквантовых электронов (оболочка из восьми электронов).

О седьмом и последнем периоде можно лишь сказать, что два следующих электрона — 87-й и 88-й — связываются сначала на 7_1-орбите, а в следующих радиоактивных элементах до урана включительно, имеющего наивысший реализованный атомный номер 92, должны заполняться также 6_3-орбиты.

Внутренние группы электронов на рис. 10 обрамлены линиями, а гомологи элементов различных периодов соединены чертой. Кроме того, для иллюстраций теории Бора приведена табл. 3, в которой в первом столбце указаны элементы, а в остальных — числа электронов, находящихся в различных подгруппах n_k элемента. Числа в таблице отличаются от чисел, указанных Бором, по количеству электронов в заполненных подгруппах. Причина этого была уже разъяснена выше. Следует еще упомянуть, что Бор временно ввел предположение о том, что в заполненных оболочках одной и той же главной группы содержатся всегда равные числа электронов; однако он особо подчеркнул гипотетический характер этого утверждения.

§ 32. Еще о спектрах элементов, следующих после заполнения оболочек из восемнадцати электронов

Теперь мы обсудим вопрос, существенный для объяснения спектральных серий, а именно вопрос о том, могут ли быть в атоме такие стационарные состояния, когда квантовые числа n_k внешнего электрона совпадают

[49] Теперь Lu(71).— *Ред.*

Таблица 3

Обзор электронных групп в нормальном состоянии атомов элементов

Элемент	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	6_1	6_2	6_3	7_1	7_2
1 H	1																		
2 He	2																		
3 Li	2	1																	
4 Be	2	2																	
5 B	2	2	1																
6 C	2	2	2																
—	—	—	—																
10 Ne	2	2	6																
11 Na	2	2	6	1															
12 Mg	2	2	6	2															
13 Al	2	2	6	2	1														
14 Si	2	2	6	2	2														
—	—	—	—	—	—														
18 A	2	2	6	2	6														
19 K	2	2	6	2	6		1												
20 Ca	2	2	6	2	6		2												
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2												
—	—	—	—	—	—	—	—												
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2												
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2											
—	—	—	—	—	—	—	—	—											
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6											
37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—								
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				

Таблица 3 (окончание)

Элемент	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	6_1	6_2	6_3	7_1	7_2
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2				
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—				
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—				
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—			
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	
118—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	2	6

с квантовыми числами внутренних орбит атомного остатка, причем орбита внешнего электрона не является эквивалентной орбитам электронов атомного остатка. С точки зрения модели это безусловно возможно при подходящем подборе поля центральных сил, поскольку n_k-орбита в таких полях может проходить как внутри атомного остатка, так и во внешней области. Бор[50] неоднократно предполагал, что этот случай действительно реализуется. Например, он полагал, что самые глубокие d-термы рубидия и цезия соответствуют 3_3-орбите внешнего электрона и в то же время в атомном остатке этих элементов имеется заполненная трехквантовая группа. Но, как мы видели в § 30, при объяснении d-термов в этих спектрах следует также рассматривать проникающие орбиты.

Однако Бор предположил еще, что n_k-орбиты и в атомном остатке, и во внешней области существуют в следующих за окончанием оболочки из восемнадцати электронов тройках элементов: Cu(29), Zn(30), Ga(31) в четвертом, Ag(47), Cd(48), In(49) в пятом и Au(79)[51], Hg(80), Tl(81) в шестом периодах. Прежде всего s-термам этих элементов несомненно отвечают проникающие орбиты, и в указанных периодах системы в одно-,

---

[50] *N. Bohr.* Ann. Phys., 1923, **71**, 228.

[51] Спектр Au расшифрован пока лишь частично (ср. *V. Thorsen.* Naturwissenschaften, 1923, **11**, 500) и в дальнейшем рассматриваться не будет.

двух- и трехвалентных элементах эти термы начинаются соответственно с $n = 4$, $n = 5$ и $n = 6$, а в трехвалентных элементах Ga, In, Tl вследствие заполнения соответствующей подгруппы (см. выше) — с $n = 5$, $n = 6$ и $n = 7$. Далее ясно, что f-термам рассматриваемых элементов четвертого и пятого периодов соответствуют орбиты первого рода, и эти f-термы начинаются с $n = 4$. Сомнительно, однако, истолкование p- и d-термов, а в элементах шестого периода — также и f-термов. Во-первых относительно p-термов Бор предполагал, что только в трехвалентных элементах они соответствуют проникающим орбитам, а в одно- и двухвалентных элементах — орбитам первого рода, начиная с 2_2-орбит, проходящих во внешнем пространстве; тогда и d-термы этих элементов должны соответствовать орбитам первого рода, начиная с 3_3-орбиты, и Бор, исходя отсюда, считает, что это правильно также для d-термов трехвалентных элементов Ga, In [52].

Главный аргумент для такого выбора квантовых чисел заключается в том, что в электрическом поле p-термы ртути с большими главными квантовыми числами расщепляются подобно p-термам водорода. Однако мы попытаемся показать в § 42 при обсуждении эффекта Штарка в сериальных спектрах, что этот аргумент отнюдь нельзя считать убедительным. Второй аргумент заключается в том, что атомный остаток, образующий здесь оболочку из восемнадцати электронов, должен иметь, несомненно, меньшие размеры, чем соответствующая конфигурации благородного газа оболочка из восьми электронов при том же главном квантовом числе и при таком же общем заряде атомного остатка, а это, по-видимому, способствует выходу орбит валентного электрона во внешнюю область. Однако следует учитывать, что вследствие менее прочной связи орбит с $k = 3$ в оболочке из восемнадцати электронов поляризуемость этой оболочки должна быть заметно больше, чем для соответствующей оболочки из восьми электронов. Поэтому при рассмотрении этих спектров необходимо учитывать силы притяжения между атомным остатком и внешним электроном, обусловленные этой поляризуемостью, а также существующее для проникающих орбит сильное влияние внешнего электрона на орбиты в атомном остатке, а это требует более детальных вычислений.

Поэтому мы никоим образом не можем считать доказанным, что один и тот же тип n_k-орбит имеется и в атомном остатке, и во внешней области. Если мы исключим такой случай, что с точки зрения квантовой теории вполне допустимо, то придем к тому, что p- и d-термы названных выше элементов должны начинаться со значения, совпадающего с номером рассматриваемого периода. Но тогда и f-термам элементов шестого периода Hg и Tl будут соответствовать проникающие орбиты, начиная с $n = 5$. Дальнейшее развитие теории покажет, можно ли принять такую точку зрения.

---

[52] Относительно того, что d-термам таллия Tl, начиная с $n = 6$, следует сопоставлять проникающие орбиты, см. *W. Kuhn.* Naturwissenschaften, 1925, **13**, 724.

Рис. 11. Спектральные термы атомов с одним валентным электроном сверх заполненной оболочки из восемнадцати электронов

На рис. 11 изображены аналогично рисункам § 30 сначала термы дуговых спектров Cu и Ag, а также термы идентифицированных Салисом искровых спектров Zn и Cd, причем последние спектры — с принятыми им значениями главного квантового числа. Термы спектров Cu и Ag, принадлежащие возбужденным состояниям атомного остатка, на рисунке не показаны, равно как и термы метастабильного состояния этих атомов, в котором в трехквантовой группе имеется дырка, а два эквивалентных электрона движутся на 4_1- или 5_1-орбитах. Далее, на рис. 12 приведены спектральные термы дуговых спектров двухвалентных элементов Zn, Cd, Hg, а на рис. 13 — термы трехвалентных элементов Ga, In, Tl и термы аналогичного дугового спектра Al. Те значения главных квантовых чисел, которые не совпадают с указанными Бором, сопровождаются вопросительным знаком.

Вообще можно сказать, что развитая Бором теория естественной системы элементов, объясняющая совокупность спектроскопических и химических свойств и, в особенности, появление химически подобных элементов в более далеких периодах системы, входит в число самых эффектных достижений квантовой теории строения атома. Применение теории Бора к химии и к развитым Косселем и Льюисом представлениям подробно рассматривается в «Handbuch der Physik», Bd. 22.

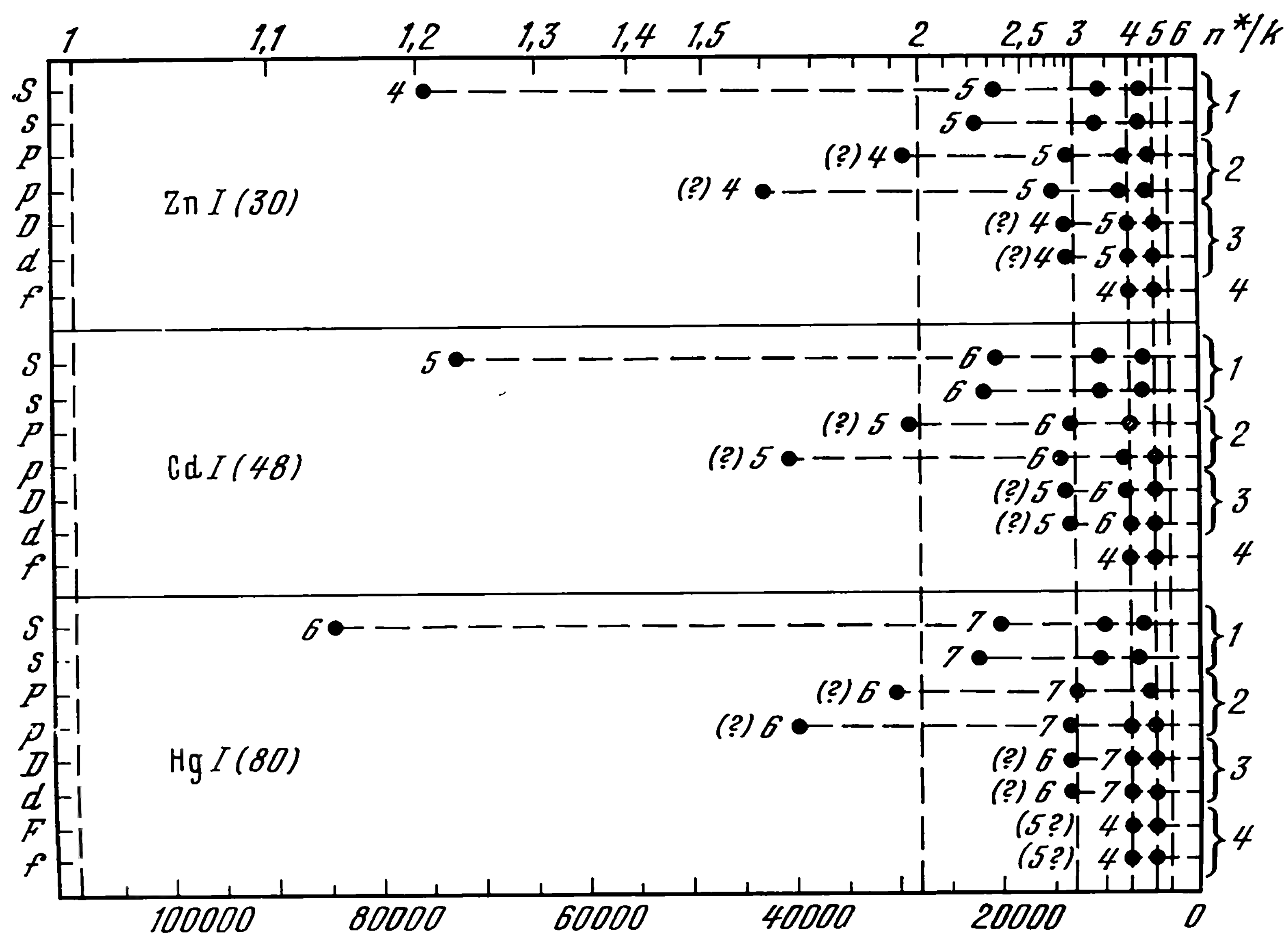


Рис. 12. Спектральные термы атомов с двумя валентными электронами сверх заполненной оболочки из восемнадцати электронов

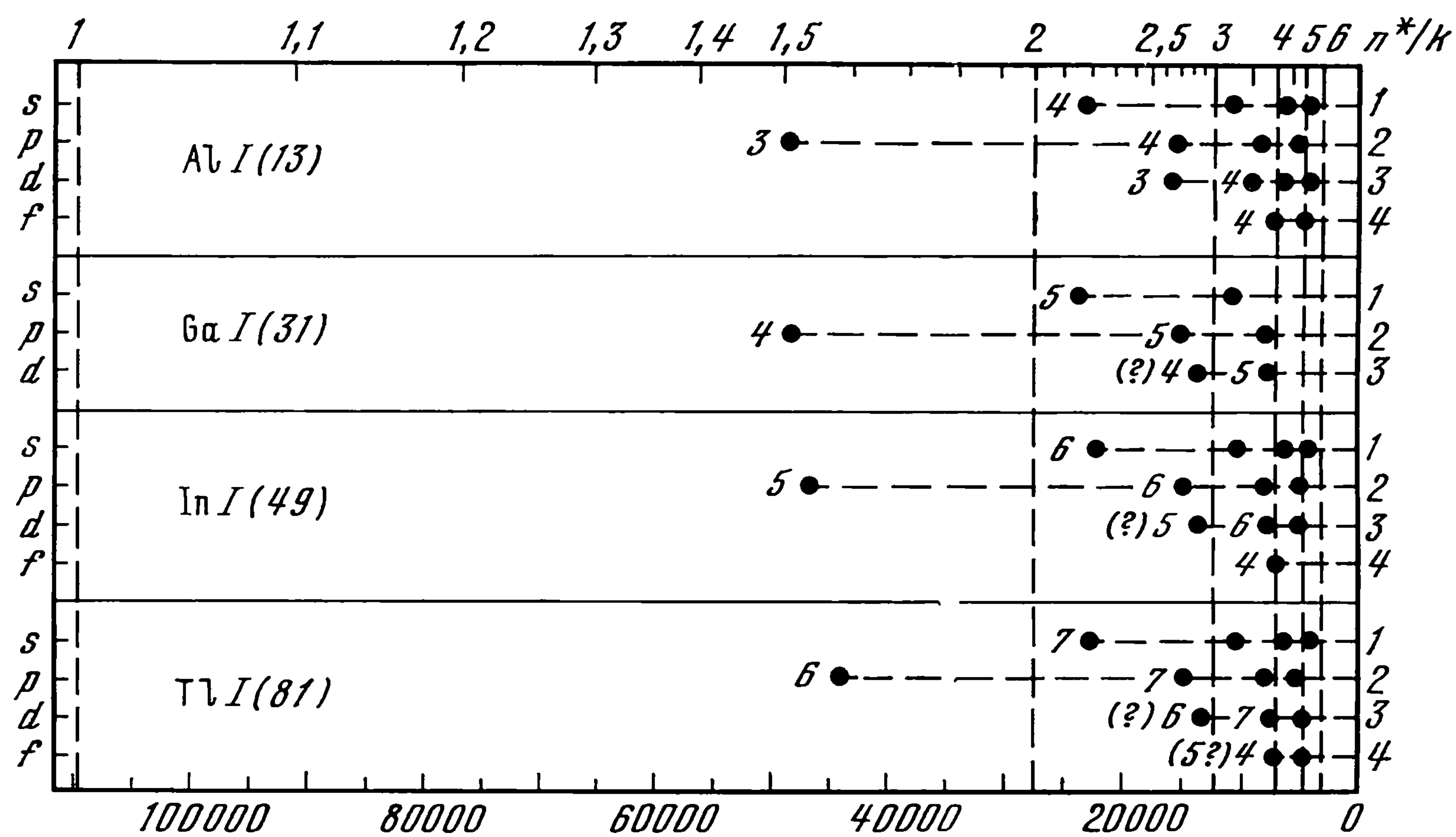


Рис. 13. Спектральные термы атомов с тремя валентными электронами

§ 33. Общие закономерности рентгеновских спектров

Одним из самых первых и наиболее веских доказательств идеи Резерфорда о ядерной модели атома, а также общих основ атомной модели Бора явилось основополагающее открытие Мозли [53], который установил, что рентгеновские спектры в основном не зависят от химического состояния излучающего атома и что частота рентгеновских линий при увеличении атомного номера возрастает монотонно, в противоположность тем свойствам элементов, периодическое изменение которых при возрастании порядкового номера находит выражение в естественной системе элементов. Действительно, рентгеновские спектры можно расположить по сериям, для которых в порядке убывания частоты применяются обозначения K, L, M, ..., так что гомологичные линии в спектрах последовательных элементов могут быть легко идентифицированы. Частоты гомологичных линий подчиняются, согласно Мозли, простому закону, который гласит, что корни квадратные из частот в хорошем приближении линейно зависят от порядкового номера элемента. Этот результат позволил прежде всего установить атомные номера элементов, в некоторых местах не совпадающие с порядком возрастания атомных весов, а также определить в естественной системе элементов пустые места, соответствующие пока еще неизвестным элементам. Это иллюстрируется рис. 14, на котором изображены зависимости частоты двух принадлежащих K-серии линий K_{α_1} и K_{β_1} от атомного номера. Пробелы соответствуют благородным газам: Ar(18), Kr(36), Xe(54), для которых измерить рентгеновские линии пока не удалось, а также элементу с атомным номером $Z = 43$, открытому лишь в самое последнее время.

Далее оказалось, что для численных значений частот рентгеновских линий после введения постоянной Ридберга R можно написать формулу

$$\nu = R\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right)(Z - s)^2, \tag{25}$$

причем для K-серии следует положить $n'' = 1$, $n' = 2, 3, \ldots$, для L-серии — $n'' = 2$, $n' = 3, 4, \ldots$, а s — в некотором приближении не зависящая от порядкового номера Z положительная величина, равная 1 для первой длинноволновой линии K-серии и $\sim 7{,}4$ — для первой линии L-серии. Следует еще сказать, что первоначально Мозли измерил линии, соответствующие лишь двум первым из указанных значений n', однако позднее были открыты не только более высокие линии в K- и L-сериях, но и серии более длинноволновых линий, соответствующие большим значениям n'' и обозначаемые также буквами M, N...; кроме того, рентгеновские спектры оказались более сложными, поскольку данным значениям n' и n'' в общем случае соответствует несколько линий.

Основные черты закономерностей, открытых Мозли, как подчеркивал он сам, можно объяснить непосредственно на основе модели атома Резер-

[53] *H. G. J. Moseley*. Philos. Mag., 1913, 26, 1024; 1914, 27, 703.

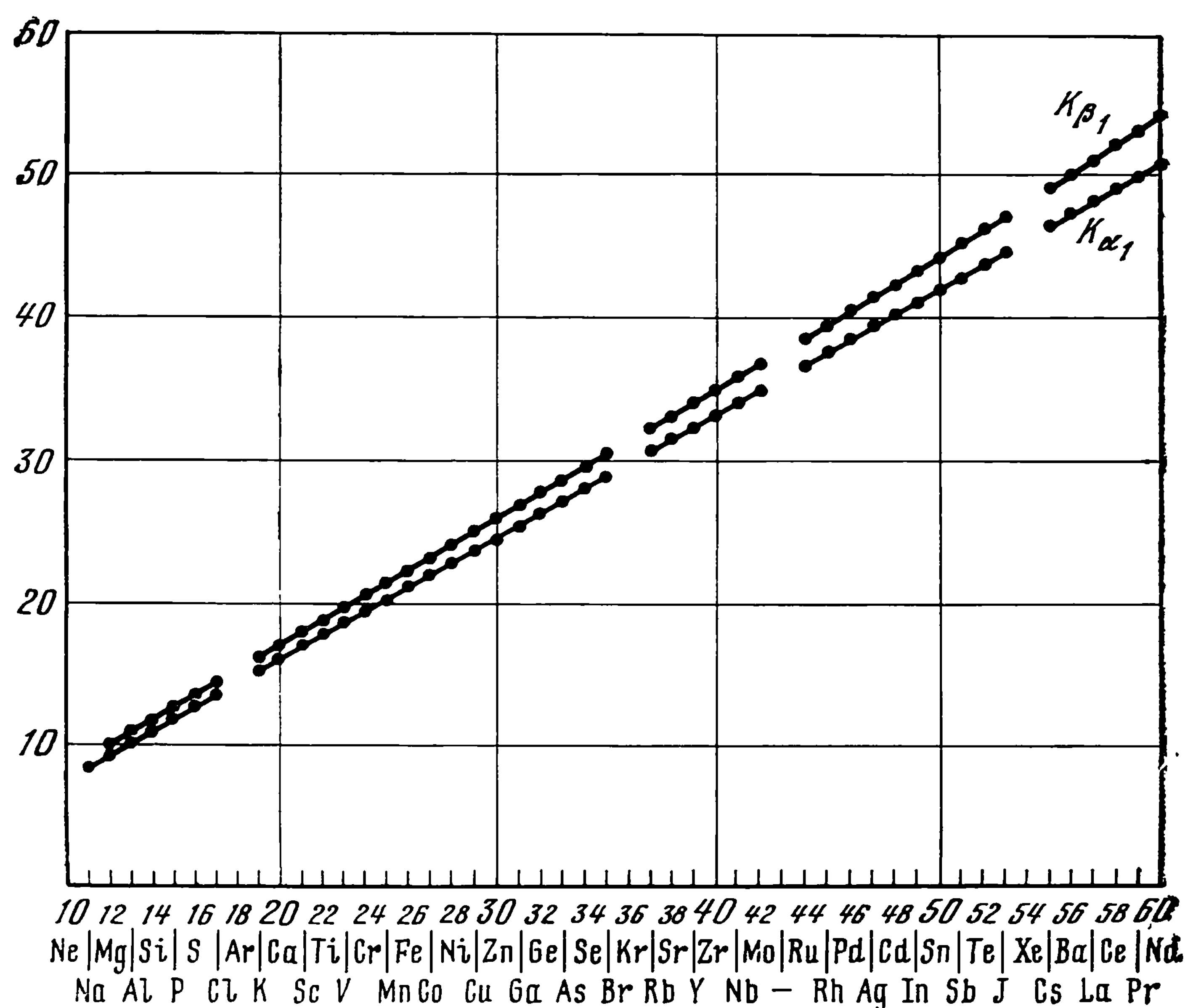


Рис. 14. Зависимость квадратного корня из волнового числа двойных рентгеновских линий от атомного номера

форда—Бора, предполагая, что рентгеновские спектры соответствуют процессам, происходящим внутри атома, где притяжение электронов к ядру при высоких зарядах ядра неизмеримо сильнее взаимодействия между электронами. Прежде всего при таком предположении становится понятной независимость рентгеновского спектра атома от вида химического соединения, в которое этот атом входит, так как химическая связь влияет в основном лишь на свойства, связанные с внешними областями атома. Кроме того, из модели атома Бора в соответствии с уравнением (27) § 20 следует, что частота спектральной линии, излучаемой при переходе электрона, испытывающего только притяжение ядром с зарядом Ze, с орбиты с главным квантовым числом n' на орбиту с главным квантовым числом n'', определяется как раз формулой

$$\nu = RZ^2\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right).$$

Для того чтобы получить формулу (25), необходимо лишь сделать дополнительное допущение, что взаимодействие между электронами в первом приближении приводит к частичному экранированию полного заряда ядра Z. Это допущение, вполне отвечающее духу модели атома, вначале было оправдано теоретически для моделей специального типа, в которых предполагалось, что электроны некоторой оболочки всегда располагаются

в вершинах правильного многогранника; однако оно, возможно, будет справедливо и в более общем случае. Величины, вычитаемые в формулах для спектров из заряда ядра Z, называются постоянными экранирования, и теория утверждает, что они тем больше, чем больше квантовое число n''. Поэтому на основании модели атома Бора можно считать, что результаты Мозли непосредственно и окончательно подтверждают гипотезу Ван ден Брука о совпадении зарядового числа ядра с атомным номером. Следует также полагать, что, например, при испускании первой линии K-серии электрон внутри атома переходит из двухквантового состояния в одноквантовое, а при испускании первой линии L-серии — из трехквантового состояния в двухквантовое.

Еще один шаг в развитии представлений о процессах излучения рентгеновских спектральных линий был сделан Косселем [54], и с тех пор эти представления получили прямое и общее подтверждение в соотношениях между спектрами испускания и поглощения, а также в условиях возбуждения рентгеновских линий. Коссель предположил, что внутри нейтрального атома электроны занимают заполненные кольца, или, как мы говорим сегодня, оболочки. Поэтому для того чтобы произошло испускание некоторой линии K-серии, необходимо удалить электрон из одноквантовой оболочки, т. е. из K-оболочки. После этого на одноквантовую оболочку может перейти электрон из более высокой оболочки, причем избыток энергии освобождается в виде монохроматического излучения в соответствии с условием частот. Но тогда в этой более высокой, т. е. более отдаленной от ядра, оболочке в свою очередь возникает дырка, что может привести к испусканию более длинноволнового рентгеновского излучения. Совершенно аналогично, предварительным условием для излучения линий L-серии является удаление электрона из L-оболочки и т. д. Электрон при этом должен быть или совершенно удален из атома, или переведен на незанятую орбиту на периферии атома. Поэтому переходы, связанные с испусканием рентгеновских линий, согласно Бору, можно называть *процессами перестройки атома* под действием внешнего возмущения, в противоположность процессам присоединения электрона, приводящим к испусканию оптических спектров. Бор указал далее на то, что эти представления Косселя естественно включаются в теорию периодической системы элементов, так как в этой теории уже при объяснении оптических спектров приходится делать предположения, что электрон не может совершать переход в заполненную группу ни путем излучения, ни путем поглощения света. С другой стороны, согласно этой теории, должны существовать линии поглощения в рентгеновской области, соответствующие переходу электрона из внутренней оболочки на незаполненную внешнюю оболочку, например в редкоземельных элементах. Однако обнаружить такие линии поглощения на опыте пока еще не удалось.

---

[54] *W. Kossel*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1914, 16, 899, 953; 1916, 18, 339. Ср. также *N. Bohr*. Abhandlungen über Atombau, Abh. IX. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 194.— *Ред*.)

Если мы будем теперь рассматривать вытекающие из указанных выше представлений выводы относительно *поглощения рентгеновских лучей* более внимательно, то прежде всего увидим, что не следует ожидать линий поглощения при частотах, совпадающих с частотами K-, L-, M-,...-серий, так как в оболочках, из которых электрон совершает переход при излучении этих линий, в невозбужденном атоме незанятых мест нет. Это предсказание теории о ситуации, так резко отличающейся от ситуации в оптической области спектра, теперь подтвердилось на опыте. Как показали, главным образом, исследования Вагнера и де Бройля, поглощение начинается при строго определенных значениях частоты и от этих мест спектра, так называемых *границ поглощения*, простирается в сторону более коротких волн. Эти спектры можно интерпретировать аналогично непрерывному спектру в оптической области, рассматривая их как спектры ионизации атома при поглощении, причем значение $h\nu$ для границы поглощения равно энергии удаления электрона из соответствующей внутренней оболочки. Всякий раз, когда частота падающего излучения превосходит частоту границы поглощения, коэффициент поглощения возрастает скачкообразно, так как здесь возникает возможность отрыва электрона от следующей, глубже расположенной оболочки. Как было показано впервые непосредственно на опыте М. де Бройлем [55], а затем и другими исследователями, кинетическая энергия этих оторванных электронов, образующих между прочим вторичные катодные лучи при действии монохроматического рентгеновского излучения с частотой ν, оказывается равной

$$E_k = h\nu - h\nu_0,$$

где величина ν_0 принимает значения частот для всех границ поглощения, не превосходящих ν. Робинсон [56] сумел даже применить этот метод фотоэлектрического эффекта для обнаружения таких границ поглощения, которые не могут быть определены спектроскопически ввиду их слишком низкой частоты. Этим методом для элементов с более высоким атомным номером были найдены семь границ поглощения, соответствующих удалению электрона из четырехквантовой N-оболочки. Кроме того, спектроскопическим методом для этих элементов были обнаружены пять различных границ поглощения для M-оболочки [57], всегда три различных границы для L-оболочки [58] и всегда одна-единственная граница для K-оболочки. Для этих границ поглощения в порядке возрастания частоты будут временно применяться обозначения: K; $L_{\rm I}$, $L_{\rm II}$, $L_{\rm III}$; $M_{\rm I}$, $M_{\rm II}$, $M_{\rm III}$, $M_{\rm IV}$, $M_{\rm V}$.

Даже не рассматривая детально вопрос о сложной структуре границ поглощения, соответствующих удалению электрона из оболочки с данным главным квантовым числом, мы можем сделать общий вывод о том, какая связь существует между частотами границ поглощения и частотами линий в спектре излучения. Вопреки распространенным ранее представлениям,

---

[55] *M. de Broglie.* J. de phys., (6), 1921, 2, 265.
[56] *H. Robinson.* Proc. Roy. Soc. London, 1923, **A104**, 455.
[57] *D. Coster.* Z. Phys., 1921, 5, 139.
[58] Впервые показано в работе: *G. Hertz.* Z. Phys., 1920, 3, 19.

мы будем предполагать вместе с Бором, что для невозбужденного состояния нейтрального атома существует только *одна*, вполне определенная конфигурация. Напротив, атом, из внутренней оболочки которого удален электрон, может пребывать в нескольких состояниях с различными значениями энергии. Отсчет этих значений энергии, в отличие от обычно применяемого в оптических спектрах отсчета, целесообразно производить, принимая за нулевую точку энергию нейтрального атома. Тогда данному состоянию ионизированного атома будет, очевидно, соответствовать своя граница поглощения, а произведение этой граничной частоты на h будет равно непосредственно значению энергии, отсчитываемому от нуля. Для этих состояний, отличающихся наличием в атоме дырки, введем, как и для соответствующих границ поглощения, обозначения в порядке убывания энергии: K, L_{I}, L_{II}, L_{III}, ... Но, согласно Косселю, можно считать, что при испускании всякой рентгеновской линии спектра совершается переход между двумя такими состояниями ионизированного атома, но только вместо электрона переход испытывает дырка в атоме. Поэтому из боровского условия частот непосредственно следует, что *частота всякой рентгеновской линии должна быть равна разности частот двух границ поглощения*. Таким образом, границы поглощения в рентгеновской области играют роль спектроскопических термов.

Оказалось, что это соотношение действительно выполняется точно во всех случаях, когда известны коэффициенты поглощения. И при дальнейшей расшифровке рентгеновских спектров схема термов, или уровней, была составлена наконец Вентцелем [59] и Костером [60]. Это стало возможным только в результате существенного повышения Зигбаном [61] точности измерений длин волн в рентгеновской области, а также благодаря значительному расширению экспериментального материала в работах, выполненных в его лаборатории, в особенности же в работах самого Костера. Мы не будем излагать здесь подробности истории развития этих исследований, а упомянем только подготовительные работы Косселя [62] и Смекаля [63] и укажем на особенно большую роль Зоммерфельда в построении теории рентгеновских спектров и в их классификации. Действительно, уже при построении своей теории тонкой структуры водородоподобных спектров Зоммерфельд показал, что разности частот некоторых рентгеновских линий можно выразить такой же формулой, как и разности частот некоторых компонент тонкой структуры в спектре водорода, с той лишь разницей, что вследствие наличия в этой формуле [равенство (53) § 21] множителя Z^4 соответствующее расстояние между компонентами рентгеновских линий по шкале частот оказывается существенно бóльшим.

---

[59] *G. Wentzel*. Z. Phys., 1921, 6, 84.

[60] *D. Coster*. Z. Phys., 1921, 5, 139; 6, 185; Philos. Mag., 1922, 43, 1070; 44, 546; Dissert. Leiden, 1922.

[61] *H. Siegbahn*. Ann. Phys., 1919, 59, 56. Ср. также его книгу: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, 1924.

[62] *W. Kossel*. Z. Phys., 1920, 1, 119.

[63] *A. Smekal*. Z. Phys., 1921, 5, 91.

В не очень точную формулу Мозли для абсолютных значений термов также необходимо ввести существенные релятивистские поправки, приводящие к более быстрому по сравнению с квадратом атомного номера возрастанию термов и достигающие в случае K-границы наиболее тяжелых элементов 30% величины терма. Более подробное обсуждение этой ситуации и закономерностей, относящихся к схемам уровней, дано в следующем параграфе.

Рассмотрим теперь *условия возбуждения* различных рентгеновских линий, основываясь на представлениях Косселя. Для излучения определенной рентгеновской линии необходимо предварительно создать соответствующее начальное состояние. Поэтому все линии, принадлежащие одному начальному состоянию, следует относить к одной серии. Так, K-серия отвечает K-состоянию, в котором из K-оболочки удален электрон; далее имеются три L-серии, соответствующие трем состояниям L_{I}, L_{II}, L_{III} и т. д. Очевидно, линии такой серии обладают меньшей частотой, чем край поглощения, соответствующий начальному состоянию, общему для всей серии. Если мы рассмотрим теперь возбуждение серии катодными лучами, то, очевидно, придем к заключению, что для этого необходимо такое напряжение V, которое связано с граничной частотой ν_0 уравнением фотоэлектрического эффекта

$$eV = h\nu_0;$$

при этом напряжении должны появляться сразу все линии рентгеновской серии. Этот вывод из представлений Косселя, противоречащий рассмотренным ранее условиям возбуждения линий оптических серий, был с большой точностью подтвержден обстоятельными измерениями Вебстера [64] и его сотрудников, относящимися к K-серии и трем L-сериям.

Прежде чем перейти к рассмотрению количественных закономерностей, касающихся рентгеновских термов, сделаем здесь еще несколько дополнительных замечаний относительно процессов испускания и поглощения в рентгеновских спектрах. Прежде всего опыты различных исследователей доказали, что границы поглощения, особенно для K- и L-серий, не являются строго очерченными [65], а обладают более тонкой структурой и, кроме того, зависят от вида химического соединения, в котором содержится рассматриваемый элемент, в частности от степени окисления этого соединения[66]. Но, как подчеркнул Коссель[67], так и должно быть на основании теоретических представлений, если принять во внимание, что электрон вместо того чтобы удаляться из внутренних областей атома на практи-

[64] *D. L. Webster.* Phys. Rev., 1916, 7, 599 (K-серия); *D. L. Webster, H. Clark.* Proc. Nat. Acad. America, 1917, 3, 181; *D. L. Webster.* Proc. Nat. Acad. America, 1920, 6, 26; *F. C. Hoyt.* Proc. Nat. Acad. America, 1920, 6, 639 (L-серия).

[65] *W. Stenström.* Dissert. Lund, 1919; *G. Hertz.* Z. Phys., 1920, 3, 19; *H. Fricke.* Phys. Rev., 1920, 16, 202; *D. Coster.* Z. Phys., 1924, 25, 83.

[66] *J. Bergengren.* Z. Phys., 1920, 2, 247; *A. E. Lindh.* Z. Phys., 1921, 6, 303, Dissert. Lund., 1923; см. также книгу: *H. Siegbahn.* Spektroskopie der Röhgenstrahlen. Berlin, 1924, S. 137—143; *D. Coster.* Z. Phys., 1924, 25, 83; *O. Lundquist.* Z. Phys., 1925, 33, 901.

[67] *W. Kossel.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1916, 18, 336; Z. Phys., 1920, 1, 119.

чески бесконечное расстояние, может переходить на внешнюю незанятую орбиту, находящуюся под сильным воздействием соседних атомов, или же, если речь идет о кристаллической решетке, присоединяться к соседнему атомному иону. Недавно зависимость от вида химического соединения была обнаружена также для линий в спектре излучения атома.

Далее, в случае поглощения коротковолнового рентгеновского излучения тяжелых элементов существуют простые количественные закономерности. Именно для так называемого истинного поглощения, не связанного с фотоэлектрической ионизацией, о которой говорилось раньше (наряду с которой имеется также комптоновское рассеяние рентгеновских лучей), выполняется закон, гласящий, что атомный коэффициент рассеяния («эффективное сечение» атома) α_μ в данной области пропорционален Z^4 и λ^3, где Z — атомный номер, а $\lambda = c/\nu$ — длина волны падающего излучения, предполагаемого монохроматическим [68]. Многообещающая попытка теоретического обоснования этого результата была предпринята Крамерсом [69], получившим для α_μ выражение

$$\alpha_\mu = g\,\frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}}\,\frac{e^{10}m_0}{c^4h^6}\,Z^4\lambda^3 = g\cdot 0{,}0104Z^4\lambda^3.$$

В этом выражении e и m_0 обозначают заряд и массу электрона, а g — множитель порядка 1, который, сверх того, по указанным выше причинам изменяется скачкообразно, как только длина волны падающего излучения переходит через границу поглощения. Численное значение коэффициента поглощения также удовлетворительно согласуется с экспериментальным. При построении теории Крамерс рассуждал следующим образом. Прежде всего соотношение, связывающее эйнштейновские коэффициенты вероятности излучения и поглощения, позволяет свести задачу к нахождению интенсивности обратных процессов, в которых электрон с данной кинетической энергией захватывается ионизированным атомом, обладающим дыркой во внутренней оболочке, и заполняет именно эту дырку с испусканием монохроматического излучения, удовлетворяющего условию частот. В первом приближении эту задачу при больших зарядах ядра можно решать, считая атом «водородоподобным», т. е. полагая, что захват электрона на соответствующую квантовую орбиту происходит так, как будто имеется только ядро с зарядом Ze и нет остальных электронов. Действительно, для этого процесса существенна только та часть орбиты захватываемого электрона, которая проходит в непосредственной близости от ядра. Теперь можно попытаться оценить искомую вероятность перехода на основании принципа соответствия, вычисляя спектральное распределение (разложение Фурье) классического излучения электрона на такой орбите. Однако здесь начинает серьезно сказываться присущая принципу

---

[68] *F. Richtmeyer.* Phys. Rev., 1921, 18, 13; *K. A. Wingårdh.* Z. Phys., 1922, 8, 365; Dissert. Lund., 1923; *E. C. Stoner*, *L. H. Martin.* Proc. Roy. Soc. London, 1925, A107, 312. Относительно дальнейшей литературы см. «Handbuch der Physik», Bd. 23, Kap. 3, 4.

[69] *H. A. Kramers.* Philos. Mag., 1923, 46, 836.

соответствия в его современной интерпретации неопределенность в вопросе о выборе начальной, конечной или промежуточной классической орбит. Выбор начальной орбиты, сделанный Крамерсом, равно как и специально предпринятый им общий сдвиг классического спектра, можно рассматривать только как временный выход из положения. Однако результат Крамерса, возможно, в основном сохранится и в будущей теории, которая позволит производить количественные вычисления вероятностей перехода, и подвергнется только количественным уточнениям. Последние, в частности, представляются необходимыми также и при определении более точной величины скачка коэффициента поглощения на границах поглощения. По поводу приложения теории Крамерса к непрерывному рентгеновскому спектру мы отсылаем к статье в «Handbuch der Physik», Bd. 23, Kap. 4.

До сих пор мы говорили только о рентгеновских линиях излучения однократно ионизированными атомами. Однако, как показал Вентцель [70], некоторые линии, не укладывающиеся в рассмотренную выше схему уровней, должны принадлежать многократно ионизированным атомам. Рассмотрим в атоме, содержащем во внутренней области две дырки (на одной или на двух разных оболочках), сначала переход, при котором только один электрон изменяет свои квантовые числа, заполняя одну из дырок, вследствие чего в другой оболочке возникает новая дырка. Наличие второй дырки, остающейся при этом переходе на своей оболочке, отразится в выражении для разности энергий начального и конечного состояний только как изменение постоянных экранировки. Соответственно линия многократно ионизированного атома будет выглядеть как сателлит линии обычного рентгеновского спектра. Ввиду недостатка экспериментальных данных такая систематическая, как для обычных рентгеновских линий, классификация этих рентгеновских спектров более высокого порядка («искровых спектров») еще не проделана и соответствующие полные схемы уровней пока не составлены [71]. Поэтому из осторожности мы не будем приводить частные схемы отдельных рентгеновских линий более высокого порядка, указанные Вентцелем. Относительно возбуждения этих линий следует предполагать, что процесс многократной ионизации атома, создающий соответствующее этим линиям начальное состояние, должен происходить в одном элементарном акте, так как время жизни атома в состоянии, в котором на внутренней оболочке имеется дырка, должно быть чрезвычайно коротким. Это представление о возбуждении рентгеновских линий соответствует также всем известным к настоящему времени данным

---

[70] *G. Wentzel*. Ann. Phys., 1921, **66**, 437; 1924, **73**, 647; ср. также *A. Sommerfeld*. Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 4 Kap., § 9. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*)

[71] Закономерности сложной структуры оптических спектров позволяют делать различные выводы о примерном строении такой схемы уровней. См. по этому поводу: *G. Wentzel*. Z. Phys., 1925, **31**, 445. Данные, приведенные в этой работе, уже не во всех отношениях отвечающие современному состоянию теории сложной структуры, дополнены в работе: *G. Wentzel*. Z. Phys., 1925, **34**, 730.

опыта [72]. В качестве элементарного акта ионизации можно рассматривать не только электронный удар, возможность которого теоретически изучалась Росселандом [73], но и одновременное фотоэлектрическое выбивание из внутренней оболочки атома двух электронов при поглощении монохроматического рентгеновского излучения. Тот факт, что такие процессы действительно могут происходить, следует из рассмотрения баланса энергии для рентгеновского излучения и вторичных катодных лучей [74], а также особенно убедительно доказывается снимками Оже [75] в камере Вильсона, на которых прямо виден случай, когда при облучении рентгеновскими лучами из атома исходят две траектории электронов. Таким процессам, очевидно, могут соответствовать скачкообразные изменения коэффициента поглощения монохроматических рентгеновских лучей при частотах выше K-границы. Мы пока не будем решать, соответствуют ли этим процессам нерегулярности в ходе поглощения, названные Баркла и Уайтом [76] «J-излучением», реальность которого, впрочем, не раз подвергалась сомнению. Возможны также и такие линии испускания рентгеновского излучения, которые соответствуют одновременному переходу двух электронов, поскольку аналогичные явления в оптических спектрах наблюдались многократно (ср. § 46). Относительно так называемого «третичного» излучения см. «Handbuch der Physik», Bd. 23, Kap. 3.

§ 34. Схема уровней для рентгеновских спектров. Релятивистские и экранировочные дублеты

Структура схемы уровней рентгеновских спектров, составленной Вентцелем и Костером на основании классификации наблюдаемых линий, изображена на рис. 15. Каждая горизонтальная черта обозначает уровень энергии атома, в котором из оболочки, указанной справа (K; L_{I}, L_{II}, L_{III},...), удален один электрон. Значения энергии, отсчитываемые от энергии нейтрального атома, принятой за нулевую, возрастают снизу вверх. Справа также указан символ $n\,(k_1,\ k_2)$, содержащий кроме главного квантового числа n еще два вспомогательных квантовых числа k_1 и k_2. Эти числа впервые были введены Вентцелем [77], а обозначение k_1, k_2 для них, несколько отличающееся от первоначально применявшегося Вентцелем, было предложено Бором и Костером [78]. Эти авторы составили также таблицы численных значений термов для

---

[72] *D. Coster.* Philos. Mag., 1922, 44, 546, особенно стр. 547 и далее.
[73] *S. Rosseland.* Philos. Mag., 1923, 45, 65; см. также *R. A. Millikan.* Phys. Rev., 1921, 18, 456.
[74] *W. Bothe.* Phys. Z., 1925, 26, 410.
[75] *P. Auger.* C. r. Acad. sci. Paris. 1925, 180, 65.
[76] *C. G. Barkla, M. P. White.* Philos. Mag., 1917, 34, 270.
[77] *G. Wentzel.* Z. Phys., 1921, 6, 84. Костер вместо второго квантового числа первоначально применял буквы *a* и *b* и соответственно несколько иначе формулировал правила отбора.
[78] *N. Bohr, D. Coster.* Z. Phys., 1923, 12, 342. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 453.— *Ред.*)

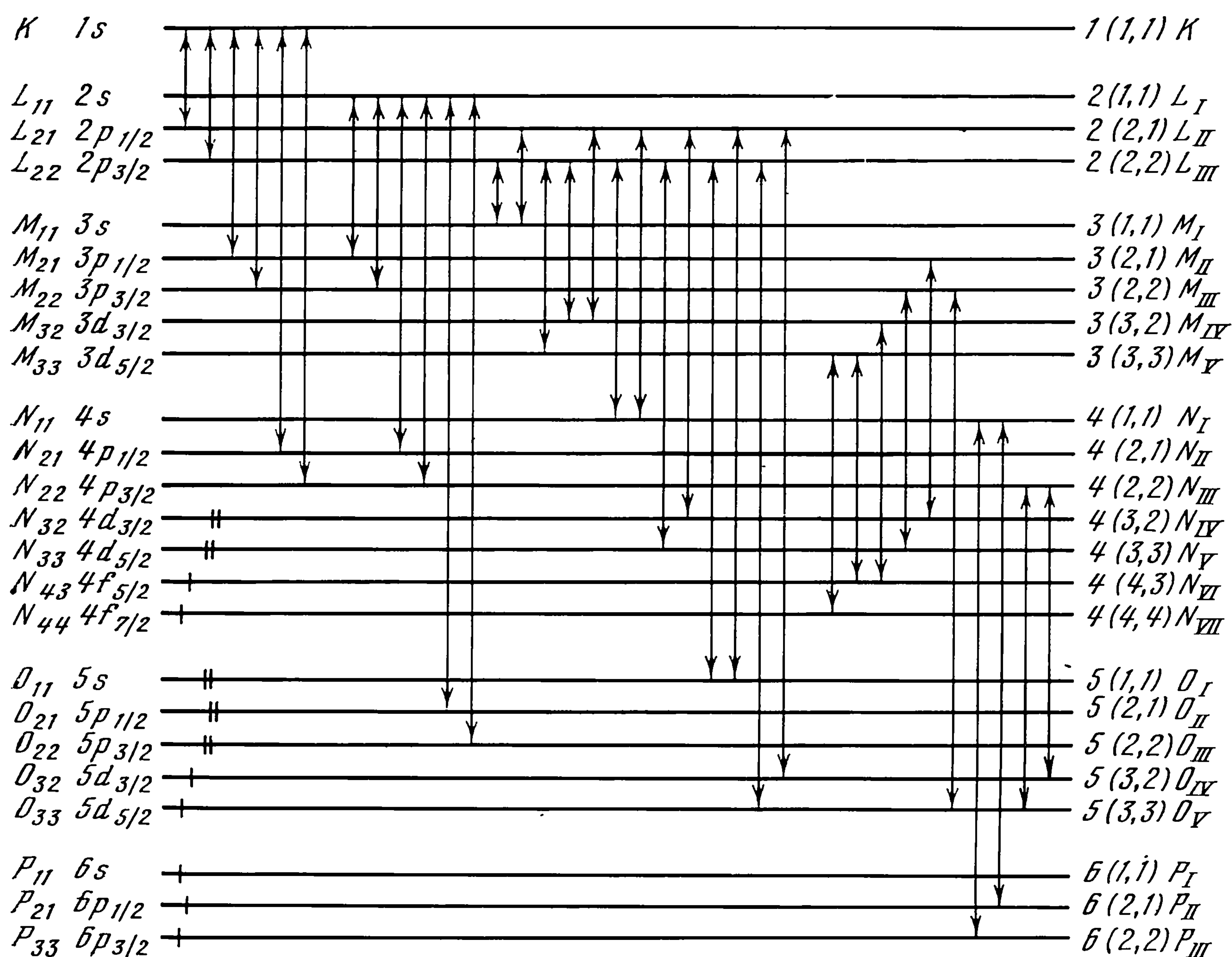


Рис. 15. Схема уровней для рентгеновских линий

уровней различных элементов [79]. Все изображенные на рисунке уровни имеются только в наиболее тяжелых элементах. Между благородными газами Rn(86) и Xe(54) выпадают уровни, отмеченные вертикальной черточкой, а между Xe(54) и Kr(36) также уровни, отмеченные двумя вертикальными черточками. С левой стороны даны введенные Зоммерфельдом обозначения для уровней, в которых в индексах к буквам K, L, M,... вместо римских цифр указываются значения k_1 и k_2. Значения других расположенных слева символов, аналогичных символам для оптических термов, будут объяснены позднее.

Переходы, приводящие к испусканию спектральных линий, обозначены вертикальными стрелками. От применения греческих букв, введенных в практику рентгеновской спектроскопии, мы здесь полностью отказались. Легко видеть, что в действительности осуществляются не все мыслимые переходы, а только те, для которых выполняются следующие *правила отбора*. Квантовое число k_1 может изменяться только на едини-

[79] По поводу численных значений уровней следует назвать позднейшие работы: *D. Coster*, *S. Werner*, *Y. Nishina*. Z. Phys., 1923, 18, 207; *Y. Nishina*. Philos. Mag., 1925, **49**, 521. Подробная сводка данных приведена в книге Зоммерфельда «Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 4 Kap. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*).

цу, квантовое число k_2 изменяется либо на единицу, либо не изменяется:

$$\Delta k_1 = \pm 1, \quad \Delta k_2 = 0, \pm 1. \tag{26}$$

Количественно значения термов $\nu = E/h$ и интервалов между ними мы, вслед за Зоммерфельдом и Вентцелем [80], представим формулой

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z}{n} - a_{Z,n} - b_{n,k_1}\right)^2 + \alpha^2\left(\frac{Z - d_{n,k_1,k_2}}{n}\right)^4\left(\frac{n}{k_2} - \frac{3}{4}\right) + \\ + \frac{\alpha^4 (Z - d_{n,k_1,k_2})^4}{n^6}\left[\frac{1}{4}\left(\frac{n}{k^2}\right)^3 + \frac{3}{4}\left(\frac{n}{k_2}\right)^2 - \frac{3}{2}\frac{n}{k_2} + \frac{5}{8}\right] + \\ + \frac{\alpha^6 (Z - d_{n,k_1,k_2})^6}{n^8}\left[\frac{1}{8}\left(\frac{n}{k_2}\right)^5 + \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k_2}\right)^4 + \frac{1}{8}\left(\frac{n}{k_2}\right)^3 - \frac{15}{8}\left(\frac{n}{k_2}\right)^2 + \\ + \frac{15}{8}\frac{n}{k_2} - \frac{35}{64}\right] + \ldots \tag{27}$$

Здесь R — постоянная Ридберга, α — постоянная тонкой структуры, а зависимость постоянных экранировки a, b и d от квантовых чисел обозначается соответствующими индексами. «Релятивистские» члены, стоящие вслед за первой скобкой, получены путем разложения в ряд по степеням α^2 формулы Зоммерфельда [уравнение (50) § 21] для энергии водородоподобного атома [81]. Практически в этом разложении требуется оставить тем больше членов, чем выше заряд ядра. То обстоятельство, что в различных релятивистских членах применяется *один и тот же* коэффициент экранировки $d_{n,k_1 k_2}$, следует, возможно, считать временным, и не исключено также, что по аналогии с первым членом число d надо было бы разбить на две части, одна из которых зависит от Z и n, а вторая — от n и k_1, k_2. Кроме того, в первом числе, возможно, необходимо добавить в высших приближениях поправки, пропорциональные убывающим степеням Z. По поводу формы записи первого члена следует заметить, что, в отличие от записи Мозли (25), более целесообразно зависящие от экранировки члены не делить на n^2 заранее.

Характерным для формулы (27) является то, что одно вспомогательное квантовое число k_2 определяет величину релятивистской поправки, а второе вспомогательное квантовое число k_1— значение постоянных экранировки. Вследствие этого при сравнении последовательных значений термов для одного и того же главного квантового числа появляются по отдельности *релятивистский дублет и экранировочный дублет.* Действительно, для разности двух термов с одинаковыми значениями n и k_1 из формулы (27) находим

$$\left(\frac{\Delta\nu}{R}\right)_{n,\, k_1, k_2-1-n,\, k_1,\, k_2} = \alpha^2\frac{(Z - \bar{d}_{n,k_1,k_2})^4}{n^3}\frac{1}{k_2(k_2-1)} + \ldots, \tag{28}$$

причем постоянная экранировки $\bar{d}_{n,k_1,k_2}$ получается при соответствующем усреднении значений $d_{n,k_1 k_2}$ для обоих уровней дублета. Такой

[80] *A. Sommerfeld, G. Wentzel.* Z. Phys., 1921, 7, 86.
[81] *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 6 Kap., S. 422, Gl. (6a).

релятивистский дублет образует, например, пары уровней (L_{II}, L_{III}), ($M_{\mathrm{II}}, M_{\mathrm{III}}$), ($M_{\mathrm{IV}}, M_{\mathrm{V}}$), ... Быстрое убывание величины этого дублета при малых Z с большой точностью гарантирует равенство значений постоянных экранировки a и b в первом члене формулы (27) при одинаковых n и k_1, но различных значениях k_2. Для экранировочного дублета, в котором общими являются числа n и k_2, но различны числа k_1, справедливо в соответствии с формулой (27) выражение

$$(\Delta \sqrt{\nu/R})_{n,\, k_1-1,\, k_2-n,\, k_1,\, k_2} = (b_{n,\, k_1-1} - b_{n,\, k_1}) + \ldots \tag{29}$$

Иначе говоря, разность квадратных корней из значений термов не зависит от порядкового номера (величина $a_{Z,n}$ при вычислении разности выпадает). Однако выражение (29) показывает, что это не совсем точно вследствие добавления (относительно малых) членов, возникающих ввиду различия релятивистских постоянных экранировки d_{n,k_1,k_2} для обоих уровней. Собственно, выражение (29) справедливо только для «приведенных» значений термов, получаемых при вычитании релятивистских поправок. При малых порядковых номерах преобладают экранировочные дублеты, при больших порядковых номерах — релятивистские дублеты. Экранировочные дублеты образуют пары уровней (L_{I}, L_{II}), (M_{I}, M_{II}), (M_{III}, M_{IV})...

Исторически наличие релятивистских дублетов впервые было замечено Зоммерфельдом, и притом уже при создании теории релятивистской тонкой структуры водородоподобных спектров. Первый пример экранировочного дублета был обнаружен Герцем, измерявшим границы поглощения L_{I} и L_{II}. Чередование релятивистских и экранировочных дублетов происходит в схеме уровней, составленной Костером и Вентцелем.

Теоретическое объяснение изложенных выше закономерностей наталкивается на большие трудности, о которых подробно мы будем говорить в § 35. Однако Бор и Костер [82] показали, что эти закономерности можно, по крайней мере частично, естественным образом связать с моделью центральных сил и с боровской теорией периодической системы элементов, если оставить в стороне «аномальные» уровни, для которых число k_1 отличается от k_2, и учитывать только «нормальные» уровни с $k_1 = k_2$, которые комбинируются друг с другом по формуле (26) совершенно аналогично термам оптических серий. Прежде всего, число этих нормальных уровней в тяжелых элементах точно соответствует приведенным в табл. 3 n_k-подгруппам в последнем периоде системы, согласно теории Бора заполненном электронами, а именно всем подгруппам во всех оболочках от одно- до четырехквантовой, трем первым подгруппам пятиквантовой оболочки, подгруппам пятиквантовой оболочки и подгруппам 6_1 и 6_2. Далее, следует ожидать, что рентгеновские линии, принадлежащие некоторому уровню, при убывании атомного номера элемента исчезают или же становятся менее интенсивными, причем интенсивность их начинает зависеть от условий возбуждения в тех случаях, когда в нейтральном атоме уже

[82] *N. Bohr, D. Coster.* Z. Phys., 1923, **12**, 342. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 453.— *Ред.*).

не оказывается электронов, соответствующих рассматриваемому уровню [83]. Действительно, в этих случаях для возникновения соответствующих рентгеновских линий необходимо, очевидно, предварительно возбудить электрон, переведя его на рассматриваемый уровень. Исчезновение (или ослабление и нерегулярность) рентгеновских линий, принадлежащих шести- и пятиквантовым уровням, а также уровням 4_4 и 4_3, происходит в тех местах периодической системы, в каких этого требует теория Бора (ср. уровни, отмеченные на рис. 15 одной и двумя вертикальными черточками). Что касается «аномальных» уровней, то оказалось, что они всегда появляются или исчезают вместе с линиями, происходящими от термов с равными k_1, но неравными k_2.

Дальнейшая связь рентгеновских спектров с периодической системой получается, если учесть так называемое «внешнее экранирование», обусловливающее появление в первом члене формулы (27) величины $a_{Z,n}$, зависящей от порядкового числа. Дело в том, что при удалении электрона из некоторой группы с главным квантовым числом n электроны с главным квантовым числом больше n оказываются связанными сильнее, так как после этого эффективный заряд ядра, действующий на них, возрастет. Вследствие этого уменьшается работа отрыва электрона из внутренней оболочки, определяющая величину рентгеновского терма. В первом приближении это изменение энергии связи внешних групп можно вычислить, считая атом водородоподобным, но с зарядом, экранированным всеми электронами, находящимися в более глубоко расположенных группах. Как показали Бор и Костер, при этом величина $a_{Z,n}$ в формуле (27) оказывается приблизительно равной числу главных групп с главным квантовым числом больше n. В частности, при переходе от одного периода к следующему величина $a_{Z,n}$ изменяется примерно на 1. Это действительно оказывается верным для оболочек K и L в последних трех периодах, а в последних двух периодах — также для оболочки M.

Внешнее экранирование ($a_{Z,n}$) изменяется с порядковым числом нерегулярно там, где постепенно заполняется подгруппа внутренней оболочки, например в группах железа и платины и, особенно, в группе редкоземельных элементов. Это приводит к соответствующим нерегулярностям в величинах рентгеновских уровней рассматриваемых элементов. Это м жно видеть на рис. 16, взятом из работы Бора и Костера, на котором по оси абсцисс отложены атомные номера, а по оси ординат — величины $\sqrt{\nu/R}$ Кривые, отвечающие релятивистским дублетам, при малых значениях Z сближаются до совпадения, тогда как кривые, соответствующие экранировочным дублетам, при больших значениях Z проходят приблизительно параллельно. По закону Мозли эти линии должны были бы быть прямыми, но при больших Z они заметно отклоняются вверх из-за релятивистских поправок. Можно увидеть и ожидаемые нерегулярности на кривых M-уровней вблизи семейств палладия и редких земель; более

[83] Эта связь рентгеновских спектров с периодической системой была установлена из теоретических соображений уже в работе: *R. Swinne*. Phys. Z., 1916, **17**, 481.

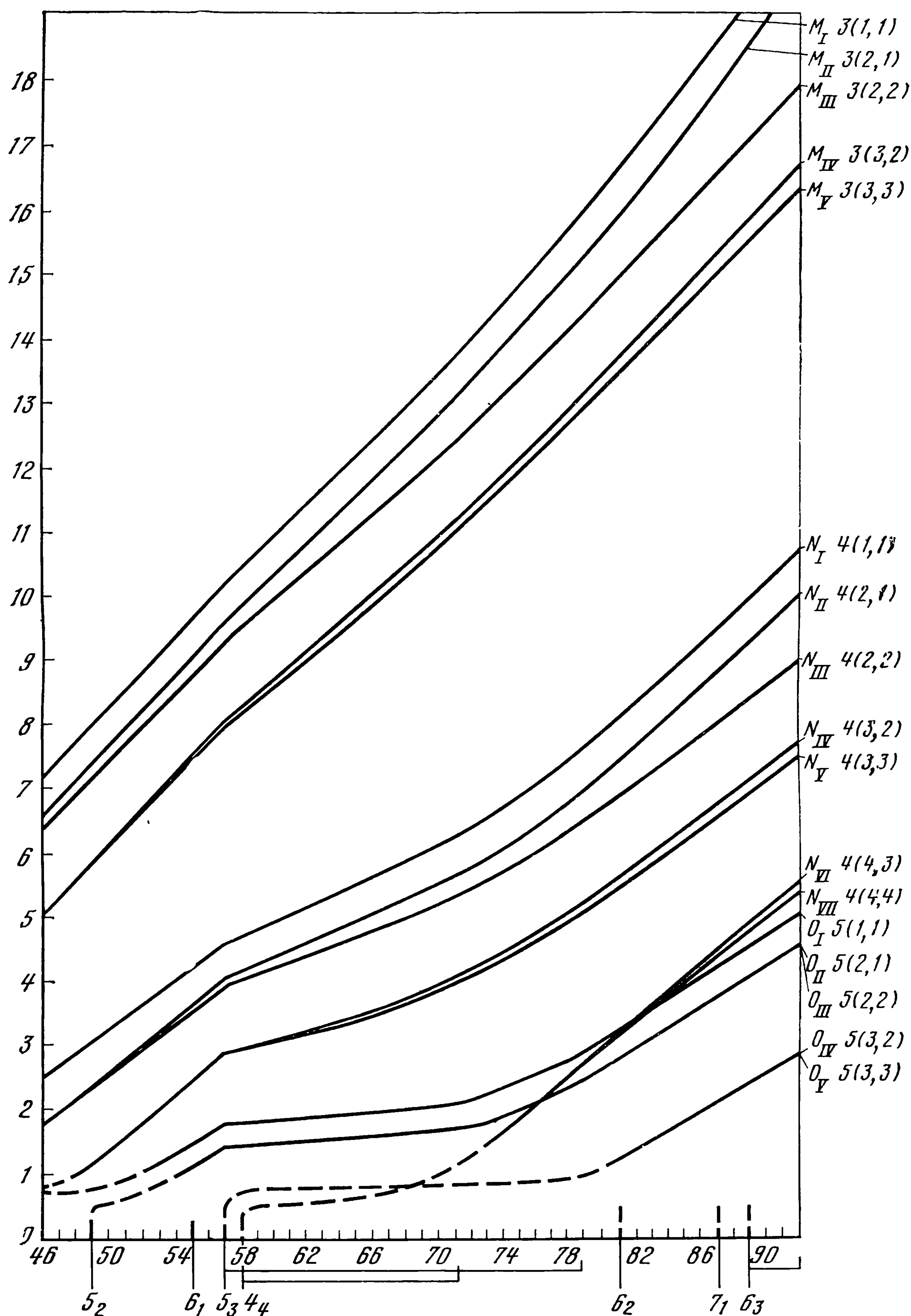


Рис. 16. Зависимость значений $\sqrt{\nu/R}$ для рентгеновских термов от атомного номера

слабые нерегулярности имеются также на L-кривых в области группы железа (последние на рисунке не показаны). Особенно характерным является пересечение уровней N_{VI} и N_{VII}, принадлежащих электронам 4_4, с уровнями O_{I} и O_{II}, O_{III}, отвечающими 5_1- и 5_2-орбитам, в области редких земель, как и следует ожидать по теории Бора. На кривых для остальных N- и O-уровней также наблюдается излом вблизи церия ($Z = 58$), где в атоме впервые появляется 4_4-орбита.

Для постоянных внутреннего экранирования b_n, k_1 также получаются простые закономерности. Действительно, Вентцель [84] пришел сначала эмпирически к выводу, что эти числа, за исключением самых верхних N- и O-термов, можно представить в форме

$$b_{n,\,k_1} = 0{,}58\,\frac{k_1\,(k_1 - 1)}{2} \tag{30}$$

(причем остается еще неопределенным аддитивный член, зависящий только от n и не зависящий от k_1). Отсюда для величины $\Delta\sqrt{\nu/R}$ приведенных термов экранировочного дублета получаем

$$b_{n,\,k_1+1} - b_{n,\,k_1} = 0{,}58 k_1. \tag{30'}$$

Недавно Вентцелю [85] удалось объяснить эту закономерность с помощью модельных представлений. Взяв за основу модель атома с центральными силами, он предположил, что различие в постоянных экранирования для последовательно расположенных орбит в основном определяется различным проникновением этих орбит в область внутренних оболочек. Размеры этих оболочек можно вычислить здесь, считая атом водородоподобным. Тогда для разности значений b_{n,k_1} при равных n и отличающихся на единицу значениях k_1 (причем $k_1 < n$) согласно законам механики получается в первом приближении

$$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi}\,\bar{k} = 0{,}60\bar{k}, \tag{31}$$

где $\bar{k}$ — среднее арифметическое значение k для сравниваемых орбит. Для того чтобы получить согласие с результатом опыта (30), значения k_1 для орбит, используемых при вычислении энергии согласно механике, необходимо, очевидно, считать *полуцелыми*, ибо только в этом случае их арифметическое среднее $\bar{k}$ будет целым. В этом можно даже усмотреть наиболее веский довод за полуцелые значения k при вычислении энергии взаимодействия в модели центральных сил (ср. сказанное выше относительно результатов Борна и Гейзенберга для оптических термов). Если мы выберем для k_1 полуцелые значения, то согласие с опытом можно еще улучшить, вычисляя более точно орбиты с малым эксцентриситетом. Для этих орбит величина $\Delta\sqrt{\nu/R}$ оказывается несколько меньшей, чем следует

---

[84] *G. Wentzel.* Z. Phys., 1923, **16**, 46.
[85] *G. Wentzel.* Z. Phys., 1925, **76**, 803

из формулы (31), что согласуется с меньшим численным множителем в формуле (30). Приведем здесь еще замечание Вентцеля о том, что точность измерений не позволяет различать значения энергии, получаемые усреднением классической энергии по интервалу с целочисленными значениями k, от ранее упоминавшихся значений энергии, полученных для полуцелых значений k.

§ 35. Переход от рентгеновской к видимой области спектра. Релятивистская и ориентационная интерпретация сложной структуры дублетных спектров

Переходя теперь к более подробному рассмотрению релятивистских дублетов, при попытке теоретического объяснения мы встречаемся, как уже было сказано, с фундаментальными трудностями. С точки зрения модели атома было бы, правда, понятным, что после удаления одного электрона из некоторой n_k-подгруппы может существовать больше чем одно состояние атома. Ведь плоскости орбит подгруппы, содержащей дырку, могли бы располагаться под различными углами друг относительно друга, так что состояния ионизированного атома, отвечающие одним и тем же значениям n и k, отличались бы различными значениями результирующего момента импульса. Это можно назвать *ориентационной* интерпретацией рентгеновских термов. Так как изменение квантового числа полного момента импульса, как уже было показано в § 11, при переходах, сопровождаемых излучением, может быть равно только 0 или ± 1, то с помощью модельных представлений можно было бы даже получить правило отбора для нового вспомогательного квантового числа. Однако, согласно этим представлениям, во-первых, для квантового числа, определяющего релятивистскую поправку, должно было бы выполняться правило отбора $\Delta k = \pm 1$, поскольку с точки зрения модели это число следовало бы отождествлять с квантовым числом k, определяющим момент импульса удаленного из атома электрона в плоскости его орбиты. Во-вторых, кроме экранировочных дублетов могли бы существовать не чисто релятивистские дублеты, а только такие дублеты, для которых различаются значения как релятивистских поправок, так и постоянных экранировки. Ведь с точки зрения обычных модельных представлений как экранировочные, так и релятивистские члены должны существенно зависеть от квантового числа k.

Как оказалось, трудность, с которой мы здесь встретились, отражает лишь одну черту общих свойств спектров и строения атома, совершенно несовместимых с нашими модельными представлениями об атоме. Эти свойства, в частности, находят выражение в закономерностях сложной структуры спектров и в аномальном эффекте Зеемана и имеют решающее значение для проблемы заполнения электронных конфигураций в атоме определенным максимальным числом содержащихся в них электронов, как это происходит в естественной системе элементов. Эти свойства ядерной модели атома при современном состоянии наших знаний можно кратко

сформулировать так: физически бессмысленно интерпретировать все свойства атома в некотором определенном стационарном состоянии, сопоставляя одну и ту же орбиту каждому его электрону. Напротив, для объяснения различных групп свойств атома мы вынуждены использовать для рассматриваемого электрона различные орбиты. Последнее, очевидно, можно рассматривать лишь в качестве временного вспомогательного средства для преодоления несостоятельности классической кинематики при описании стационарных состояний атомов, пока мы еще не располагаем теми понятиями, которые в последовательной квантовой теории заменят понятия классической кинематики. (Относительно доказательств такой несостоятельности, вытекающих из волновых свойств света в соединении и условием Бора для частоты, а также особенно проявляющихся в теории дисперсии, см. § 16 и 27)[86].

Поэтому чередование релятивистских и экранировочных дублетов в рентгеновских спектрах мы будем сначала принимать как факт. В тех состояниях атома, которым отвечают аномальные уровни ($k_1 \neq k_2$), для электрона, удаленного из атома, будем применять две разные орбиты, например, для состояния L_{II} — 2_1-орбиту, определяющую величину релятивистской поправки, и 2_2-орбиту, определяющую значение постоянных экранировки. Прежде чем перейти к обсуждению опытов с целью приблизиться при этом к количественному описанию сложной структуры рентгеновских спектров, рассмотрим вместо этих спектров, излучаемых атомами с дыркой на внутренней оболочке, спектры тех атомов, в которых сверх заполненных групп электронов находится только еще один электрон, изменяющий при излучении свои квантовые числа. В этом случае обстоятельные экспериментальные исследования Милликена и Боуэна[87], относящиеся к спектрам высокоионизированных атомов в области далекого ультрафиолета, позволили точнее проследить переход от рентгеновской области спектра к оптической области. Связь этих спектров с обычными рентгеновскими спектрами определяется общим соотношением взаимности, уточняющим понятие о подобии строения двух атомов в случае, когда незаполненные места (дырки) в каждой электронной группе одного атома заполнены электронами в другом атоме, и наоборот. Здесь мы рассмотрим, в частности, случай, когда в некоторой n-квантовой группе в одном атоме имеется только одна дырка, а в другом — только один электрон,

К спектрам только что названного типа принадлежат прежде всего дуговые спектры щелочных металлов. Все термы этих спектров, обозначавшиеся ранее буквами p, d, f, . . . , являются двойными: они состоят, собственно, из двух очень близких термов, и только s-термы простые. Как показал Зоммерфельд[88], комбинации этих термов можно описывать просто, если ввести для них третье квантовое число j. Если мы (сначала

[86] Ср., впрочем, прим. 1 на стр. 7, а также прим. 100 на стр. 270.—*Прим. автора при корректуре.*

[87] *R. A. Millikan, J. S. Bowen.* Phys. Rev., 1924, **23**, 1; **24**, 209, 223; 1925, **25**, 295, 591, 600; 26, 150, 310; Philos. Mag., 1924, 48, 259.

[88] *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1920, 63, 221.

произвольно) приравняем это число для s-термов $^1/_2$ (о причине этой нормировки см. далее § 36, 37), то двум p-термам в порядке возрастания энергии в общем следует сопоставлять значения третьего квантового числа $^1/_2$, $^3/_2$, двум d-термам — $^3/_2$, $^5/_2$ и вообще для некоторого определенного значения k $j = k - {^3/_2}$ и $k - {^1/_2}$; тогда все возможные комбинации можно определять из простого правила, что в процессах излучения третье квантовое число может изменяться только на 0 или ± 1. Но, как было указано Ланде [89] и затем не раз подтверждалось различными доказательствами, это приводит к тому, что можно провести аналогию между квантовым числом, ранее обозначенным через k, и квантовым числом k_1 в рентгеновских спектрах, а также между третьим квантовым числом Зоммерфельда j и k_2 (отвлекаясь от постоянной разности $k_2 - j = {^1/_2}$, возникающей вследствие принятой нормировки). Действительно, как многообразие термов, так и набор сравниваемых чисел и правила отбора для них [ср. формулу (26)] в спектрах рассматриваемых типов при заданном главном квантовом числе полностью совпадают. Это было уже отражено на рис. 15, где по вертикали слева нанесены символы $1s$; $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, . . . Таким образом, мы можем теперь, кроме ранее применявшихся обозначений, использовать для рентгеновских термов также эти символы, а термы дуговых спектров щелочных металлов обозначать символами n (k_1, k_2). Однако следует подчеркнуть различие: последовательности термов в спектрах щелочных металлов в порядке возрастания энергии соответствует последовательность рентгеновских термов в порядке убывания энергии. Позднее мы увидим, что эта инверсия энергетических соотношений является общим свойством атомов, сопряженных в смысле незаполненных (дырок) и занятых состояний.

Милликен и Боуэн сумели измерить и разложить на серии спектры, подобные спектрам щелочных металлов, а именно спектры литиеподобного ряда от Li I до C IV и в спектрах натриеподобного ряда в дополнение к результатам Пашена и Фаулера относительно Al III и Si IV даже спектры от Na I до Cl VII. При этом изучение зависимости расстояния между термами от атомного номера привело к важному результату: *дублет* $np_{3/2} - np_{1/2}$ *является релятивистским и представляется в форме* (*28*) *с* $k_2 = 2$, *а расстояние между термами* $np_{1/2} - ns$ *образует экранировочный дублет, для которого величина* $\Delta\sqrt{\nu/R}$ *выражается формулой* (*29*). Это в точности соответствует упомянутой выше аналогии между рентгеновскими спектрами и спектрами щелочных металлов, так что эта аналогия носит не поверхностный характер, но имеет более глубокий смысл. Конечно, постоянные экранировки $b_{n,\,k_1}$ и $d_{n,\,k_1,\,k_2}$ в данном случае не являются строго постоянными, а лишь приближаются к постоянному пределу, убывая при возрастании Z. Но это и понятно, так как заряд Z здесь относительно мал, и поэтому силы взаимодействия электронов между собой становятся сравнимыми с силами притяжения их ядром. Более точное теоретическое рассмотрение зависимости постоянной экранирования $b_{n,\,k_1}$ в приведен-

[89] *A. Landé.* Z. Phys., 1923, 16, 391.

ном терме от порядкового числа было проведено Унзольдом [90] в развитие вычислений Вентцеля, касающихся постоянных экранировки в рентгеновской области.

Ланде [91] независимо от Милликена и Боуэна построил *релятивистскую теорию* дублетной структуры спектров щелочных металлов, особенно для оптической области спектра. Для вычисления величины релятивистской поправки и сил центрального взаимодействия в стационарных состояниях, в которых числа k_1 и k_2 различны, здесь также пришлось рассматривать две разные орбиты, так как иначе релятивистскую дублетную структуру нельзя получить вообще. Однако в этом случае уже недостаточно предполагать, что единственное отклонение в формуле для тонкой структуры водородоподобных спектров заключается в появлении постоянных экранировки. Необходимо еще вычислить значение релятивистской поправки для орбиты внешнего электрона в том же центральном поле, которое используется для определения сериальных термов. При этом для орбиты, проникающей в область атомного остатка, можно, по Ланде, поступать следующим образом. Как показано в § 21, влияние релятивистских членов в первом приближении эквивалентно действию дополнительного поля с энергией возмущения, определяемой уравнением (57) разд. II, с тем отличием, что ее следует усреднить по невозмущенной орбите:

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\overline{\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2}.$$

Но теперь Z следует рассматривать как функцию r. В случае водородоподобных орбит при заданном главном квантовом числе n от числа k зависит только член

$$H_1 = -\frac{1}{2m_0c^2}\overline{\left(\frac{Ze^2}{r}\right)^2}.$$

В случае проникающих орбит этот член и является главным, так как вследствие более высокой степени r в знаменателе усреднение по внутренней части орбиты приводит к тому, что он оказывается по абсолютной величине существенно больше, чем слагаемое $-\frac{1}{m_0c^2}H_0\frac{\overline{Ze^2}}{r}$. Для фактического усреднения по времени Ланде использует примененную в § 30 упрощенную картину, согласно которой Z во внешней области обладает постоянным значением Z_a (1 в дуговых спектрах, 2 в простых искровых спектрах и т. д.), а при вступлении электрона в область атомного остатка скачкообразно приобретает другое значение Z_i, мало отличающееся от полного заряда ядра Z. Если теперь в противоположность случаю, рассмотренному Милликеном и Боуэном, Z_i будет много больше Z_a, то вкладом внешней части орбиты в среднее по всей орбите значение выражения Z^2e^4/r^2

[90] *A. Unsöld.* Z. Phys., 1925, 33, 843.
[91] *A. Landè.* Z. Phys., 1924, 24, 88; 25, 46 ср. также *A. Landè, E. Back.* Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien, 5 Abschn., § 22, 23. Berlin, 1925.

можно пренебречь и приравнять это среднее значение среднему по внутренней части, умноженнному на отношение времени прохождения внутренней части t_i к полному периоду обращения t_a. Среднее значение выражения $-\frac{1}{2m_0c^2}\frac{Z^2e^4}{r^2}$ по внутренней части можно взять из релятивистской тонкой структуры, если вместо заряда ядра подставить Z_i. Но период обращения по кеплерову эллипсу пропорционален Z^2/n^3, так что для разности термов, значения релятивистского вспомогательного квантового числа которых равны k_2 и $k_2 - 1$, получаем

$$\Delta\nu = \alpha^2 R \frac{Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 k_2 (k_2 - 1)}. \qquad (32)$$

Главное квантовое число n_i для внутренней части орбиты отсюда выпало, а квантовое число n_a можно отождествить с введенным ранее [уравнение (2)] эффективным квантовым числом n^*, определяемым непосредственно по величине терма. Появление n_a^3 в знаменателе означает, что в формуле Ридберга для сериальных термов (3) дублеты в пределах данной серии можно характеризовать приблизительно постоянным приращением величины δ_1. Существенную роль играет появление множителя Z_i^2 в числителе выражения (32). Оно приводит к тому, что, например, для ряда щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs квадратные корни из величин дублетов p-термов возрастают с атомным номером в первом приближении линейно. Ранее это уже было замечено Гаудсмитом [92]. Исходя из этого, Ланде определил с помощью наиболее правдоподобных значений экранировочного числа $s = Z - Z_i$ также и абсолютные величины интервалов в дублетах p-термов, и притом не только в спектрах перечисленных щелочных металлов и в искровых спектрах щелочноземельных металлов, но и в аналогичных им дублетных спектрах элементов Cu, Ag, Au, в искровых спектрах Zn и Cd, а также в дуговых спектрах трехвалентных элементов Al, Ga, In, Tl, которые тоже имеют дублетную структуру. Для элементов с более высокими атомными номерами Ланде вычислил также релятивистские поправки, пропорциональные более высоким степеням α^2.

Для дублетов d- и f-термов в этих спектрах ситуация сложнее, и полностью она еще не выяснена. Для этих дублетов многократно встречается случай «обращенных» термов. Под этим подразумевается, что тот терм, которому по правилу отбора $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ следует сопоставлять большее значение k_2, обладает меньшей энергией. В этой связи представляют интерес результаты Милликена и Боуэна [93], относящиеся к d-дублетам натриеподобного ряда от Na I до Cl VII. Для Na I этот дублет не разрешен, для Mg II и Al III он оказывается обращенным, а начиная с Si IV становится опять «нормальным», хотя величина его меньше, чем следует из релятивистской формулы. Однако с возрастанием атомного номера его величина

[92] *S. Goudsmit.* Arch. Netherland, 1922, 6, 116.
[93] *R. A. Millikan, J. S. Bowen.* Phys. Rev., 1925, 25, 295.

быстро приближается к значению, следующему из релятивистской формулы. Поэтому создается впечатление, что здесь имеется другая причина дублетного расщепления, существенная тогда, когда релятивистское расщепление мало́, так что ею можно пренебречь по сравнению с последним при высоких зарядах ядра Z_i или Z_a.

Было бы крайне желательным уточнить вычисления Ланде для оптических дублетов, справедливые только в первом приближении. Наиболее очевидное уточнение вслед за Гейзенбергом [94] и Вентцелем [95] можно сформулировать следующим образом. Представим себе поле центральных сил с заданной потенциальной энергией. (Для оптических спектров, например, можно взять силовое поле, определенное Фюсом и Хартри из эмпирических значений термов.) Применяя теперь квантовое условие теории периодических систем

$$nh = kh + \oint p_r dr$$

и учитывая релятивистские поправки, получаем разложение в ряд по степеням постоянной тонкой структуры α^2:

$$n = f_0(W, k) + \alpha^2 f_1(W, k) + \alpha^4 f_2(W, k),$$

где f_0, f_1, . . . — известные при заданном центральном поле функции энергии W и азимутального квантового числа k. Разрешая это равенство относительно W, имеем

$$W = F_0(n, k) + \alpha^2 F_1(n, k) + \alpha^4 F_2(n, k) + \dots \qquad (33)$$

Теперь заменим в нерелятивистском члене квантовое число k на k_1, а в релятивистских членах — на отличное от него квантовое число k_2. Производя эти замены в формуле (33), получаем

$$W = F_0(n, k_1) + \alpha^2 F_1(n, k_2) + \alpha^4 F_2(n, k_2) + \dots \qquad (34)$$

При этом в соответствии с изложенными выше данными по рентгеновским спектрам значения k_1 — полуцелые, а значения k_2 — целые; значению $k_1 = 1/2$ соответствует только одно значение $k_2 = 1$, а каждому иному полуцелому значению k_1 может отвечать как $k_2 = k_1 + 1/2$, так и $k_2 = k_1 - 1/2$. [Можно было бы еще попытаться усреднить по интервалу $(k_1 - 1/2, k_1 + 1/2)$ классическую функцию F_0, но это практически почти не изменило бы результирующего значения энергии.]

Применение формулы (34) к рентгеновским спектрам дает результат, что релятивистские постоянные экранировки d, по крайней мере в случае внутреннего экранирования, не зависят от k_1 и, следовательно, имеют одинаковое значение для обоих термов экранировочного дублета. Чтобы доказать возможность изложенного выше уточнения, требуются более подробные вычисления. Пока же Вентцель, взяв за основу модель, из которой были получены значения (30) для постоянных экранировки

[94] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 32, 841.
[95] *G. Wentzel.* Ann. Phys., 1925, 76, 803; Z. Phys., 1925, 33, 849.

b_{n,k_1} в главном члене, приближенно вычислил по формулам (33), (34) значения релятивистских постоянных экранировки d_{n,k_1,k_2} для рентгеновских спектров и показал, что они хорошо согласуются с опытом [96].

Обсудим еще кратко вопрос о формулах для релятивистских дублетов в рентгеновских спектрах. Учитывая изложенную в § 13 точку зрения Бора, что пренебрежение классической реакцией излучения может привести к неточности того же порядка в определении уровней энергии, необходимо сравнить порядки величин полного классического радиационного трения и тех релятивистских поправок, которые еще сохраняются при вычислении рентгеновских дублетов [97]. Недавно Зоммерфельд [98] установил, что для L-дублета при высоких атомных номерах следует учитывать еще четвертую релятивистскую поправку, составляющую лишь малую долю полного классического радиационного трения электрона на L-оболочке. Однако по поводу этого результата можно заметить следующее. Согласно первоначальной идее Бора, величина радиационного трения должна определять естественную ширину линии, и в соответствии с этой идеей для вычисления частоты линий можно использовать только те поправки, величина которых больше ширины линий. Как было показано в § 13, в соответствии с современным состоянием теории излучения это положение следует уточнить в том отношении, что естественная ширина спектральной линии определяется непосредственно временем жизни начального состояния при испускании этой линии. Это время жизни равно обратному значению суммы вероятностей перехода для всех процессов излучения, происходящих из этого состояния. Время жизни можно оценить с помощью принципа соответствия из классического излучения, принадлежащего соответственным парциальным гармоническим колебаниям электрического момента, но не из полного классического излучения. Точные значения вероятностей перехода для рентгеновских линий в настоящее время еще неизвестны, и поэтому результат Зоммерфельда во всяком случае не противоречит общему соотношению между шириной линии и временем жизни возбужденного состояния. Необходимо также обратить внимание на то, что центр линии, возможно, определяется с большей точностью, чем ее ширина.

Возвратимся теперь к общему рассмотрению релятивистской интерпретации рентгеновских дублетов. Отказ от описания стационарных состояний атома с помощью однозначных электронных орбит, произведенный нами выше при объяснении рентгеновских дублетов, выглядит, быть может, слишком радикальным, и предпринимались различные попытки найти другой выход. Как вытекает из соображений, высказанных в нача-

---

[96] *G. Wentzel.* Ann. Phys., 1925, 76, 803; Z. Phys., 1925, 33, 849. Ср. также *A. Sommerfeld.* J. Opt. Soc. America, 1923, 7, 503, где указаны эмпирические закономерности для численных значений релятивистских чисел экранировки.

[97] *A. Sommerfeld, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1922, 10, 393; *J. Green.* Phys. Rev., 1923, 21, 397.

[98] *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 6 Kap., § 6, 1924. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*).

ле этого параграфа, такой выход был бы возможен в том случае, если бы для стационарных состояний, отличающихся только значением k_2, можно было, предполагая различные взаимные ориентации электронных орбит или различные ориентации внешнего электрона по отношению к атомному остатку при неизменной форме последнего, получить значения энергии, равные как раз разности формул (33) и (34), с точностью до величины, зависящей только от n и k_1. Соответственно эти разности энергий, возникающие вследствие различного наклона электронных орбит, для рентгеновских спектров в первом приближении должны были бы быть пропорциональными $\alpha^2 Z^4$, а для оптических спектров — $\alpha^2 Z_i^2 Z_a^2$. Кулоновские силы, которые дали бы вклад, в лучшем случае пропорциональный Z, исключаются здесь с самого начала. Предпринимались многочисленные попытки привлечь для объяснения магнитные силы. Однако они, как было показано Ланде, дали бы только величины, пропорциональные $\alpha^2 Z^3$ и соответственно $\alpha^2 Z_i Z_a^2$ в оптических спектрах, очень малые при больших зарядах ядра (такой же порядок величины, как магнитные, имеют также некоторые члены, возникающие вследствие запаздывания потенциалов). Милликен и Боуэн [99] недавно предположили, что существует неизвестная еще причина, по которой при различном наклоне электронных орбит получаются как раз требуемые разности энергий [100].

В названной работе Милликен и Боуэн провели интересное обсуждение отклонений свойств релятивистских дублетов для тяжелых атомов от аналогичных свойств в водородоподобных атомах с одним-единственным электроном. Такие отклонения в принципе совершенно понятны. Во-первых, количественное значение релятивистских дублетов в атомах с несколькими электронами определяется детальной формой поля центральных сил. Во-вторых, кроме релятивистских эффектов величина расщепления, особенно при малых атомных номерах, может определяться и другими возмущающими силами, например упомянутыми выше магнитными (ср. сказанное относительно d- и f-термов).

В этом параграфе мы следовали релятивистской интерпретации дублетов щелочных металлов до тех пор, пока это было полезно. Ограниченность

---

[99] *R. A. Millikan, J. S. Bowen.* Philos. Mag., 1925, 49, 923.

[100] Такая причина в действительности существует, если по гипотезе, впервые высказанной Гаудсмитом и Уленбеком при объяснении оптических спектров (Naturwissenschaften, 1925, 13, 953; Nature, 1926, 117, 264; ср. также *F. R. Bichowski, H. C. Urey.* Proc. Nat. Acad. America, 1926, 12, 80), свободному электрону соответствуют магнитный момент порядка одного магнетона и момент импульса порядка $h/2\pi$. Тогда различие в энергии атома при различных ориентациях магнитной оси электрона относительно плоскости его орбиты оказывается как раз того порядка величины, который требуется для объяснения дублетов в спектрах щелочных металлов и в рентгеновских спектрах. Следует надеяться, что эта гипотеза о природе электрона в соединении с упомянутой в прим. 1 на стр. 7 новой квантовой механикой приведет к преодолению трудностей, связанных с обсуждаемой далее в тексте ограниченностью релятивистского объяснения дублетов щелочных металлов, и что она позволит в дальнейшем объяснить аномальный эффект Зеемана.— *Прим. автора при корректуре.*

этой интерпретации заключается прежде всего в том, что из нее не следует правило отбора $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ для квантового числа дублетной структуры k_2. Согласно принципу соответствия, это правило отбора можно естественно объяснить только на основе предположения, что плоскость орбиты внешнего электрона совершает прецессию вокруг выделенной оси и что квантовое число k_2 соответствует частоте этой прецессии ω_{k_2}. Действительно, благодаря этому каждое гармоническое парциальное колебание первоначального движения с частотой ω можно разложить на линейное колебание, параллельное оси прецессии с неизменной частотой ω, и на левое и правое вращение в плоскости, перпендикулярной этой оси, с частотами $\omega + \omega_{k_2}$ и $\omega - \omega_{k_2}$; эти три частоты, очевидно, в точности соответствуют изменениям квантового числа на 0 и ± 1. Эта модель, которая снова приводит к уже упоминавшейся ориентационной интерпретации сложной структуры, дает также хорошие результаты при рассмотрении интенсивности компонент дублета, а также компонент сложной структуры еще более сложных спектров. Прежде чем перейти к этому детально (§ 41), обсудим сначала в следующем параграфе закономерности эффекта Зеемана в спектрах.

Еще отчетливее, чем в спектрах щелочных металлов, ограниченность релятивистской интерпретации сложной структуры проявляется в спектрах атомов с двумя валентными электронами (щелочноземельные металлы). Эти спектры состоят из двух систем спектров, одна из которых является простой, а во второй системе, кроме простых s-термов, все термы — триплетные. Милликен и Боуэн, а также Ланде в своих исследованиях показали, что расстояние между двумя самыми внешними компонентами триплета p-термов можно представить релятивистской формулой точно такого же вида, как для p-дублета атомов с одним валентным электроном. Однако для средней компоненты триплета, несомненно связанной, как показывает правило интервалов, физически в одно целое с двумя другими компонентами, чисто релятивистская интерпретация не проходит. К этому вопросу мы еще вернемся в § 44.

§ 36. Некоторые детали сложной структуры спектров типа спектров щелочных и щелочноземельных металлов (дублетные и триплетные спектры)

Прежде чем перейти к обсуждению закономерностей самого эффекта Зеемана, приведем еще некоторые детальные данные о сложной структуре этих спектров, причем коснемся также истории исследований в этой области. Основы квантовотеоретического описания спектроскопического материала были заложены Зоммерфельдом [101], который показал, что для характеристики спектров щелочных и щелочноземельных металлов можно ввести третье квантовое число j, подчиняющееся правилу отбора:

$$\Delta j = 0, \pm 1. \qquad (35)$$

[101] *A. Sommerfeld*. Ann. Phys., 1920, 63, 221.

В § 35 мы уже видели, что в спектрах щелочных металлов значения квантового числа j располагаются в виде последовательности термов

$$s_{1/2};\ p_{1/2},\ p_{3/2};\ d_{3/2},\ d_{5/2};\ f_{5/2},\ f_{7/2};\ \ldots$$

Здесь индекс указывает значение j. Соответственно комбинации s- и p-термов дают дублет $s_{1/2}p_{1/2}$, $s_{1/2}p_{3/2}$. К этому случаю можно отнести, в частности, резонансные линии щелочных металлов, например желтые D-линии натрия. Комбинации p- и d-термов (а также d- и f-термов и т. д.) образуют так называемый «составной дублет» из $1 + 2$ линий: $p_{1/2}d_{3/2}$; $p_{3/2}d_{3/2}$; $p_{3/2}d_{5/2}$. Структура этого дублета впервые была раскрыта Ридбергом.

Здесь появляется уже трудность, касающаяся нормировки третьего квантового числа. Дело в том, что одними только правилами отбора это число определяется, очевидно, с точностью до произвольной аддитивной постоянной, общей для всех термов. Мы присоединились здесь к нормировке, принятой в книге Зоммерфельда, согласно которой j для дублетных спектров выбирается на $^1/_2$ меньше, чем квантовое число k_2, определяющее величину релятивистской поправки:

$$j = k_2 - {}^1/_2. \tag{36}$$

Причину этого выбора мы увидим при обсуждении аномального эффекта Зеемана в этих спектрах. Для ориентировки заметим, что Ланде во всех своих работах применяет квантовое число J, которое во всех случаях на $^1/_2$ больше используемого далее квантового числа Зоммерфельда j, так что в дублетных спектрах числа J и k_2 совпадают.

Из правила спектроскопического смещения Зоммерфельда и Косселя следует, что искровые спектры щелочноземельных металлов имеют дублетную структуру, аналогичную структуре дуговых спектров щелочных металлов, и что такое же положение существует для всех спектров атомов с электронной конфигурацией, в которой кроме заполненных электронных групп имеется еще только один (валентный) электрон. Это верно также и для дуговых спектров тех элементов третьего столбца естественной системы, в которых не происходит образования внутренней группы электронов (промежуточной оболочки), а именно для спектров Al, In, Ga, Tl. Однако, как уже отмечалось в § 31, в атомах этих элементов, в противоположность щелочным металлам, нормальному состоянию соответствует p-терм, причем s-терм с тем же главным квантовым числом выпадает.

Напротив, структура дуговых спектров щелочноземельных металлов отличается от указанной выше. В стационарных состояниях этих атомов, соответствующих спектрам излучения, сверх заполненных групп электронов имеются еще два валентных электрона, один из которых находится на своей нормальной, наиболее прочно связанной орбите с $k = 1$ (нормальному состоянию соответствующего иона отвечает s-терм). (О стационарных состояниях атомов щелочноземельных металлов, в которых оба электрона находятся в возбужденных состояниях, будет сказано в § 46.) Теперь оказывается, что эти спектры состоят прежде всего из двух систем термов — простой и триплетной. В триплетной системе s-терм простой,

а все другие термы тройные. И в этом случае Зоммерфельд сопоставил термам третье квантовое число j, удовлетворяющее правилу отбора (35). При этом мы имеем здесь последовательность термов

$$s_1;\ p_0,\ p_1,\ p_2;\qquad d_1,\ d_2,\ d_3;\qquad f_2,\ f_3,\ f_4 \ldots$$

Комбинации sp образуют триплет s_1p_0, s_1p_1, s_1p_2, а остальные комбинации дают проанализированный уже Ридбергом составной триплет из $1 + 2 + 3$ линий, например:

$$p_0d_1;\qquad p_1d_1,\quad p_1d_2;\qquad p_2d_1,\quad p_2d_2,\ p_2d_3.$$

Простые термы комбинируются между собой нормально по правилу отбора $\Delta k = \pm 1$. Однако существуют также комбинации простых термов с триплетными, дающие так называемые интеркомбинационные линии. Ланде [102] показал, что они также подчиняются правилу отбора (35), если простым термам $S, P, D, F, \ldots$ соответственно сопоставлять значения третьего квантового числа $j = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Таким образом, из комбинаций Pd реализуются только Pd_1, Pd_2, но не Pd_3, из комбинаций pD — только p_1D, p_2D, но не p_0D. Однако при комбинациях Sp возникает особенность. Здесь отсутствует не только комбинация Sp_2, исключаемая правилом (35), но и комбинация Sp_0. Поэтому Ланде ввел еще дополнительное правило, которое гласит: исключаются такие переходы, при которых квантовое число j и в начальном, и в конечном состояниях равно нулю:

$$\Delta j \neq 0 \to 0. \qquad (35')$$

Это правило оправдывается вообще и в других спектрах. О его теоретическом обосновании будет сказано позднее. Здесь же мы подчеркнем, что это правило заключает в себе определенную нормировку абсолютного значения j во всех спектрах, где встречается это число. Раньше же квантовое число j на основании правила (35) было определено с точностью до аддитивной постоянной также и для термов щелочноземельных металлов. Еще одно подтверждение рассматриваемой нормировки дает эффект Зеемана для этих спектров.

В нормальном состоянии атомы с двумя валентными электронами образуют синглетный S-терм, а s-термы триплетной системы, как уже было замечено в § 30, начинаются только при главном квантовом числе, большем на единицу. В этом нормальном состоянии оба валентных электрона следует считать эквивалентными. Из нормального состояния исходят две резонансные линии: синглетная линия SP и интеркомбинационная линия Sp_1, также простая, как отмечалось выше. Большой интерес представляло бы определение экспериментально точного значения относительной интенсивности этих двух линий путем измерений дисперсии или поглощения. В спектре Hg абсолютная интенсивность пока определена только для линии Sp_1, но не для SP.

---

[102] *A. Landé.* Phys. Z., 1921, 22, 417.

Интеркомбинационные линии в истинно щелочноземельных металлах Mg, Ca, Sr, Ba, в которых расстояние между простым и триплетным термами велико по сравнению с интервалами внутри самого триплета, в общем оказываются слабыми и не имеют закономерного характера. Самой интенсивной интеркомбинационной линией всегда является резонансная линия Sp_1. Иначе обстоит дело в спектре Hg; здесь интеркомбинационные линии не только имеют интенсивность такого же порядка, как простые и триплетные линии, но и мало отличаются от них по расстояниям между различными четырьмя термами, принадлежащими определенному k и обладающими значениями j, равными k, $k-1$, $k-1$, $k-2$. Термины «простая» и «триплетная» системы в этом случае являются чисто формальными и, очевидно, уже не имеют непосредственного физического смысла.

Другой крайний случай двух в значительной мере независимых систем термов мы имеем в спектре гелия. Правда, тонкая структура одной из этих двух систем — системы ортогелия, по-видимому, иная, чем для триплетной системы щелочноземельных металлов. Несмотря на это, сравнение систем термов гелия с двумя системами термов щелочноземельных металлов, если отвлечься от их сложной структуры, представляется естественным, так как в случае гелия мы тоже имеем систему двух электронов. Теперь комбинация между ортогелием и парагелием обнаружена Лайманом [103] в области самого крайнего ультрафиолета, и притом именно резонансная линия Sp, наиболее сильная из всех интеркомбинационных линий и в спектрах щелочноземельных металлов. Видимо, здесь имеется только количественное различие в свойствах гелия и щелочноземельных металлов, так как прочие интеркомбинационные линии, практически вообще уже не наблюдаемые в спектре гелия, являются очень слабыми и в спектрах щелочноземельных металлов. То обстоятельство, что интенсивность этих прочих интеркомбинационных линий в спектре He еще более слабая, связано, по-видимому, с тем, что отношение расщепления тонкой структуры в спектре ортогелия к промежутку между термами орто- и парагелия с одинаковыми значениями k существенно меньше, чем аналогичное отношение в случае щелочноземельных металлов. Еще одна аналогия между двумя системами термов для щелочноземельных металлов и для гелия заключается в том, что нормальному состоянию отвечает s-терм, принадлежащий в случае He парагелию, а в случае щелочноземельных металлов — синглетной системе, тогда как в другой системе (ортогелий, триплет) s-терм с тем же главным квантовым числом отсутствует. Наибольшему s-терму второй системы как в случае гелия, так и в случае щелочноземельных металлов соответствует при этом метастабильное состояние атома.

Чтобы вычислить количество термов, возможных при заданных n и k, и определить набор значений квантового числа j, наиболее естественным представляется приписать атомному остатку для каждой системы термов

---

[103] *Th. Lyman.* Philos. Mag., 1924, 41, 914; Astrophys. J., 1924, 60, 1.

определенный момент импульса s, который при сложении с моментом импульса внешнего электрона k дает результирующий момент:

$$|s-k| \leqslant j \leqslant s+k.$$

(Моменты импульса здесь и в дальнейшем всегда выражаются в единицах $h/2\pi$.) Это представление, основанное на работах Ланде [104], позднее было существенно уточнено Бором [105] в том отношении, что Бор, применяя принцип соответствия, установил его связь с правилом отбора для квантового числа j, открытым Зоммерфельдом. Действительно, это правило, как уже говорилось в § 35, можно интерпретировать в духе принципа соответствия как дополнительное движение в виде прецессии плоскости орбиты внешнего электрона вокруг направления результирующего момента импульса.

Между тем скоро выяснилось, что эта простая ориентационная интерпретация сложной структуры возможна далеко не всегда. Так, например, из указанных выше неравенств для j хотя и можно определить максимально достижимое при $k \geqslant s$ число термов, а именно $2s+1$, но оно всегда оказывалось бы сначала нечетным. Чтобы получить целочисленные мультиплеты, например дублеты, мы должны допускать также полуцелые значения s, если не хотим искать выход в произвольном исключении отдельных термов. Кроме того, на основании изложенного выше представления мы должны приписывать атомному остатку два различных значения момента импульса для простой и триплетной систем щелочноземельных металлов, но, с другой стороны, из точного совпадения границ серий для простых и триплетных термов с достоверностью следует равенство энергий атомного остатка в обоих случаях. Наконец, ориентационная интерпретация сложной структуры совершенно непригодна для определения абсолютных значений интервалов. Эти значения для дублетов в соответствии с соображениями § 35 можно выразить релятивистской формулой, в то время как при ненулевом результирующем моменте импульса атомного остатка для щелочных металлов с небольшим атомным номером (например, Li, Na) получились бы существенно бо́льшие значения дублетного расщепления вследствие отклонений от центральной симметрии электрических сил, действующих между атомным остатком и внешним электроном.

Поэтому введем здесь сначала для щелочных металлов вектор момента импульса $s = {}^1/_2$ не в качестве свойства атомного остатка, а лишь как формальный прием для описания своеобразной двузначности состояний внешнего электрона, противоречащей классическим представлениям ки-

---

[104] *A. Landé*. Phys. Z., 1919, **20**, 228; Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1919, **21**, 585.

[105] *N. Bohr*. Philos. Mag., 1922, **43**, 1112; Z. Phys., 1922, 9, 1(=3. Aufs., Drei Aufsätze über Spektren und Atombau). (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 376, 348.— *Ред.*); далее, Ann. Phys., 1923, **71**, 228, где обстоятельно обсуждаются принципиальные трудности теоретического объяснения сложной структуры.

нематики. Правильное множество значений j мы получаем на основании неравенств, представляющих модификацию ранее указанных:

$$|s - l| \leqslant j \leqslant s + l. \tag{37}$$

Здесь для l следует положить

$$l = k - 1. \tag{38}$$

Таким образом, $l = 0, 1, 2, \ldots$ для s-, p-, d-... -термов, $s = 1/2$ для дублетов, 0 для синглетов и 1 для триплетов. Легко видеть, что в соответствии с неравенствами (37) для этих спектров действительно получаются указанные ранее значения j. При составлении неравенств (37), геометрически выражающих правила сложения векторов s и l в результирующий вектор, имеющий вместе с s полуцелые или целые значения, мы использовали по существу способ обозначений, применяемый в книге Зоммерфельда [106]. Там вместо s вводится обозначение j_s, т. е. значение j для s-терма, которое в этом случае действительно совпадает с s вследствие $l = 0$, и j_a («j-возбуждения») вместо l. Ланде применяет в своих работах числа R, K, J на $1/2$ бо́льшие чисел s, l, j. Позднее мы увидим, что правило (37) можно применять также в более сложных спектрах; однако там взаимосвязь k и l будет уже не такой простой, как указано в формуле (38). В § 44 мы еще вернемся к взаимосвязи спектров щелочноземельных металлов со спектрами щелочных металлов (или, лучше сказать, с искровыми спектрами щелочноземельных металлов) с точки зрения принципа заполнения и увидим, что при этом определенные преимущества дает точка зрения, согласно которой удвоение термов в дуговых спектрах щелочных металлов обусловлено свойством внешнего электрона и не имеет непосредственного отношения к атомному остатку.

§ 37. Общая форма аномального эффекта Зеемана в слабых полях. Фактор расщепления и магнитная аномалия

Рассмотрим аномальный эффект Зеемана. Связь между этим эффектом и нормальным эффектом Зеемана в виде триплета Лоренца, состоящего из несмещенной π-компоненты и двух σ-компонент, находящихся от исходной линии на расстоянии

$$\Delta\nu = o_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \tag{39}$$

(здесь H — напряженность поля, o_H — ларморова частота; см. также § 11 и 24), определяется правилами Рунге и Престона. Первое из них утверждает, что смещение каждой π- или σ-компоненты от исходной линии, измеренное по шкале частот, при делении на нормальное расщепление (39) дает *рациональную* дробь, во всяком случае в достаточно слабых магнитных полях. По правилу Престона тип расщепления Зеемана, количе-

[106] *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl., 8 Kap., § 1, S. 587. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*).

ство компонент и их частоты одинаковы как в пределах линий одной серии, так и для соответствующих серий в спектрах элементов-гомологов (например, различных щелочных металлов).

С точки зрения теории Бора, независимо от всех частных попыток теоретического объяснения необходимо прежде всего поставить вопрос: можно ли расщепление линий на компоненты сводить в смысле условия частот к расщеплению спектральных термов, из разностей которых будет затем получаться все многообразие расщепленных линий? Напомним, что при нормальном эффекте Зеемана каждое стационарное состояние в присутствии магнитного поля расщепляется на ряд состояний, энергия которых соответственно квантованным ориентациям атома отличается от первоначальной на величину

$$\Delta E = m o_H h.$$

Здесь m — новое квантовое число, определяющее результирующую составляющую момента импульса атома в направлении поля, измеряемую в единицах $h/2\pi$. Тогда нормальное расщепление (39) получается вследствие того, что для комбинации указанных термов на основании принципа соответствия из теоремы Лармора, согласно которой влияние поля на движение атома сводится просто к наложению прецессии вокруг оси поля с частотой o_H, непосредственно вытекают правила отбора и поляризации

$$\Delta m = 0, \quad \pi\text{-компоненты}, \quad \Delta m = \pm 1, \quad \sigma\text{-компоненты}. \qquad (40)$$

После подготовительных работ Лохузена [107] и Зоммерфельда [108] в основополагающем исследовании Ланде [109] доказано, что соответствующее представление для термов возможно и в случае аномального эффекта Зеемана. Прежде всего, здесь тоже можно ввести для результирующей составляющей момента импульса атома, параллельной полю, квантовое число m, также удовлетворяющее правилам отбора и поляризации (40). Однако расщепления термов оказываются уже не равными расщеплениям при нормальном эффекте Зеемана, а отличаются от них фактором расщепления g, характеризующим каждое состояние атома в отсутствие поля:

$$\Delta E = m g o_H h. \qquad (41)$$

Неожиданным оказалось то, что при представлении значений энергии в поле формулой (41) квантовое число m принимает целочисленные значения только в спектрах с нечетной мультиплетностью, например в синглетных и триплетных спектрах; в спектрах же с четной мультиплетностью, например в дублетных спектрах щелочных металлов, для квантового числа m необходимо вводить полуцелые значения. Однако для определенного состояния атома возможные значения m в отсутствие поля располагаются симметрично относительно нуля. Для всех спектров справедливо также, что квантовое число j, удовлетворяющее правилу отбора (35), при соот-

[107] *T. van Lohuizen.* Versl. Akad. Amsterdam, 1919.
[108] *A. Sommerfeld.* Naturwissenschaften, 1920, 8, 61; Ann. Phys., 1920, 63, 221.
[109] *A. Landé.* Z. Phys., 1921, 5, 231; 7, 398; Phys. Z., 1921, 22, 417.

ветствующей нормировке содержащейся в нем аддитивной постоянной совпадает с максимальным значением квантового числа m:

$$-j \leqslant m \leqslant j. \tag{42}$$

Этот важный результат одновременно показывает, что содержащуюся в нем нормировку квантового числа j (примененную Зоммерфельдом), которую мы уже учитывали при рассмотрении значений j в спектрах щелочных и щелочноземельных металлов, следует считать естественной. Действительно, если вообще можно говорить о динамической переменной, однозначно определяющей результирующий момент импульса атома, — аналогично тому, как мы говорим, что в каждом состоянии атома существует определенное значение энергии, — то едва ли правильно исключать из числа стационарных состояний состояние, в котором ось атома параллельна полю, что соответствует $m = j$. Для заполненных электронных групп при этом всегда получается результирующий момент импульса, равный нулю (ср. § 47). Вообще угол Θ между осью атома и направлением поля при пространственных ориентациях атома, разрешенных квантовой теорией, будет принимать значения, определяемые формулой

$$\cos\Theta = \frac{m}{j}. \tag{43}$$

Теперь мы можем уточнить условие, что магнитное поле должно быть достаточно слабым. Оно сводится к тому, что расщепление термов, вычисленное по формуле (41), должно быть мало́ по сравнению с расстоянием между рассматриваемым термом и прочими термами спектра в отсутствие магнитного поля. (Например, в случае p-терма дублетного спектра ларморова частота o_H должна быть мала по сравнению с расстоянием между двумя термами p_1 и p_2.) Если это условие не выполняется, то изменение термов в поле уже не будет просто пропорциональным напряженности поля и картина расщепления всех линий, возникающая при комбинировании взаимно-возмущающих термов с другими термами, претерпевает тогда превращение, закономерности которого мы обсудим позднее. Сначала рассмотрим случай слабого поля, когда расщепление в поле мало́ по сравнению с расстоянием терма, принадлежащего рассматриваемой линии, от соседних термов, в частности по сравнению с дублетной или триплетной структурой спектров. При этом следует иметь в виду, что понятие «слабое поле» имеет смысл только по отношению к определенному спектральному терму и что одно и то же поле по отношению к одному терму может быть «слабым», а по отношению к другому — «сильным».

С точки зрения представления спектральных термов для аномального эффекта Зеемана правила Рунге и Престона, очевидно, утверждают, что факторы расщепления g являются рациональными, не зависят от главного квантового числа n и определяются только типом сложной структуры спектра. В более сложных спектрах нам встретятся случаи, где правила Рунге и Престона не действуют. Наоборот, представить расщепление термов в «слабых» полях в виде формулы (41) с фактором расщепления g,

характеризующим данный терм (и независимым от m), можно без каких-либо ограничений.

Как уже было сказано в § 24, попыткам теоретического объяснения аномального эффекта Зеемана противостоят фундаментальные трудности, так как обычные принципы теории совершенно независимо от частных предположений о строении атома всегда приводят к теореме Лармора, а тем самым к нормальному расщеплению Зеемана для спектральных линий, испускаемых атомной системой, обладающей одним-единственным ядром. Релятивистская зависимость массы электрона от скорости, равно как и магнитные силы взаимодействия между электронами одного атома, согласно этим принципам, тоже привела бы лишь к отклонениям от теоремы Лармора, в общем случае очень малым и по своему характеру не способным объяснить наблюдаемые типы эффекта Зеемана. В случае аномального эффекта Зеемана мы имеем дело скорее всего с явлением, совершенно выходящим за рамки обычных принципов квантовой теории, и поэтому мы должны попытаться извлечь из результатов опыта исходные пункты для формулирования действительно всеобщих законов квантовой теории.

Сначала можно объяснить общий вид формулы (41) для расщепления энергии в поле, применяя классическое понятие магнитного момента. При этом сделаем допущение, что тот магнитный момент $\mathfrak{M}$, который определяет энергию атома в поле и силы, действующие на атом в неоднородных внешних полях, описывает также статическое магнитное поле, создаваемое атомом на большом расстоянии. Следует заметить, что это допущение подсказывается соображениями о сохранении энергии и импульса при взаимодействии атомов с телами, создающими внешние магнитные поля. Приравнивая энергию атома в магнитном поле напряженностью $\mathfrak{H}$ и энергию диполя с магнитным моментом $\mathfrak{M}$, формулу (41) можно представить в виде

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H}) = -MH\cos\Theta. \tag{44}$$

Подставляя сюда для $\cos\Theta$ его значение (43), для ларморовой частоты o_H — ее значение (39) и учитывая, что момент импульса атома $\mathfrak{J}$ по величине равен $jh/2\pi$, получаем простое соотношение между магнитным и механическим моментами:

$$\mathfrak{M} = -g\frac{e}{2m_0c}\mathfrak{J}. \tag{45}$$

Оно отличается от соответствующего классического соотношения множителем g, и это обстоятельство имеют в виду, когда говорят о магнитной аномалии. Вводя в качестве единицы магнитного момента магнетон Бора, который реализуется при $g = 1$ и $|\mathfrak{J}| = h/2\pi$ и по величине равен

$$M_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = h\frac{o_H}{H}, \tag{46}$$

получаем из формулы (45) следующее значение магнитного момента атома:

$$M = gj\cdot M_0. \tag{47}$$

Число магнетонов gj, равное магнитному моменту атома, измеренному в магнетонах Бора, в области применимости правила Рунге оказывается рациональным.

Появление в отношении магнитного момента к механическому множителя g, принципиально отличного от классического, в некотором отношении можно считать аналогичным аномальному значению релятивистской поправки, приведенному в § 36. При рассмотрении случая сильных полей эта аналогия проявляется еще отчетливее [110].

То обстоятельство, что термы (41) являются эквидистантными (независимо от m), в соответствии с формулой (44) можно объяснить тем, что абсолютная величина магнитного момента атома не зависит от его ориентации в поле. С другой стороны, согласно принципу соответствия, эта эквидистантность термов вместе с правилами отбора и поляризации (40) для квантового числа m означает, что изменениям этого квантового числа отвечает прецессия атома вокруг оси поля с независимой от ориентации атома в поле частотой

$$\omega_m = \frac{1}{h}\frac{\partial E}{\partial m} = g o_H. \tag{48}$$

Однако в противоположность нормальному эффекту Зеемана отсюда можно только заключить, что такого типа движение, представляющее собой вызванное магнитным полем вековое возмущение, совершает в поле атом в целом. О влиянии магнитного поля на относительное движение частиц в атоме тем самым пока ничего не говорится. Мы лишь заметим, что этот вопрос теснейшим образом связан с уже упомянутым и подробно обсуждаемым ниже магнитооптическим превращением в сильных полях.

Тот факт, что введение магнитного момента по формуле (45) согласуется не только со значениями энергии атома в поле (41), но и с требуемым в соответствии с принципом соответствия типом движения для векового возмущения поля, подтверждается при рассмотрении вращательного момента, действующего на атом со стороны поля. Этот момент для магнитного диполя с моментом $\mathfrak{M}$ составляет

$$\mathfrak{D} = \frac{d\mathfrak{J}}{dt} = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}].$$

С другой стороны, если вектор $\mathfrak{J}$ равномерно вращается вокруг оси поля с угловой скоростью $\mathfrak{u}$ (вектор которой параллелен полю), то справедливо уравнение

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = [\mathfrak{u}\mathfrak{J}].$$

Приравнивая оба выражения для $d\mathfrak{J}/dt$, действительно получаем, согласно формулам (45) и (39), для $\omega_m = |\mathfrak{u}|2\pi$ значение (48).

---

[110] Согласно упомянутой в прим. 100 гипотезе Гаудсмита и Уленбека о магнитном моменте электрона нарушение теоремы Лармора можно свести к тому, что для свободного электрона отношение магнитного момента к механическому отличается от $e/2m_0c$. При этом оказалось, что результаты магнитомеханических и магнитооптических опытов можно объяснить, предполагая это отношение для свободного электрона вдвое большим, т. е. равным e/m_0c.— *Прим. автора при корректуре.*

Соотношения между магнитооптическими и другими магнитными явлениями, вытекающими из введения магнитного момента для атома, будут подробно рассматриваться только в § 48, так как для этого требуется знание закономерностей, которым подчиняются значения факторов расщепления g. В следующем параграфе рассмотрим сначала значения g для простейших случаев, а именно для дублетных и простых триплетных спектров.

§ 38. Эффект Зеемана для дублетных и простых триплетных спектров

Для дублетных спектров значения g даются формулой

$$g = \frac{2j+1}{2k-1} = \frac{j+{}^1/_2}{k-{}^1/_2} = 1 \pm \frac{{}^1/_2}{k-{}^1/_2}, \tag{49}$$

причем верхний знак берется для $j = k - {}^1/_2$, нижний — для $j = k - {}^3/_2$; кроме того, для s-, p-, d-, . . .-термов сделана подстановка $k = 1, 2, 3, \ldots$, а j принимает указанные выше полуцелые значения (36), представляющие собой в соответствии с неравенствами (42) одновременно верхнюю границу для значений m различных термов. В табл. 4 даны значения j и g для термов дублетных спектров. В табл. 5 приведены величины расщепления термов, измеренные в единицах нормального расщепления o_H, т. е. величины mg для дублетных спектров в слабых полях.

Значения g для синглетно-триплетных спектров определяются следующими правилами. Синглетные линии, представляемые в виде комбинации двух простых термов, имеют нормальное зеемановское расщепление (триплет Лоренца). Поэтому для синглетных термов следует положить $g = 1$, а для триплетных —

$$g = \begin{cases} \dfrac{k-2}{k-1} = 1 - \dfrac{1}{k-1} & \text{для} \quad j = k-2, \\ 1 + \dfrac{1}{k(k-1)} = 1 - \dfrac{1}{k} + \dfrac{1}{k-1} & \text{для} \quad j = k-1, \\ \dfrac{k+1}{k} = 1 + \dfrac{1}{k} & \text{для} \quad j = k. \end{cases} \tag{50}$$

Для s-терма реализуются только самые высокие значения j и g. В табл 6, соответствующей табл. 4, приведены значения g и j для синглетов и триплетов.

Значение $\frac{0}{0}$ для g для термов с $j = 0$ указывает на то, что g здесь остается неопределенным, так как m может быть только нулем, и магнитная энергия mg в этом случае обращается в нуль. Наконец, приведем таблицу значений расщеплений термов mg для триплетов (табл. 7).

Тип расщепления линий можно получить из термов с помощью приведенных таблиц, но с учетом правила отбора и поляризации (40). Так, например, для дублетов главной серии щелочных металлов sp, к которым

Таблица 4

Значения g и j для дублетных спектров

Терм	s	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
g	2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{7}$	$\frac{9}{7}$

Таблица 5

Значения mg для дублетных спектров в слабых полях

m	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
s			-1	1		
$p_{1/2}$			$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$		
$p_{3/2}$		-2	$-\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	2	
$d_{3/2}$		$-\frac{6}{5}$	$-\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{6}{5}$	
$d_{5/2}$	-3	$-\frac{9}{5}$	$-\frac{3}{5}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{9}{5}$	3

Таблица 6

Значения g и j для синглетов и триплетов

	Синглет				Триплет									
	S	P	D	F	s	p_0	p_1	p_2	d_1	d_2	d_3	f_2	f_3	f_4
j	0	1	2	3	1	0	1	2	1	2	3	2	3	4
g	$\frac{0}{0}$	1	1	1	2	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$

Таблица 7

Значения mg для триплетных спектров в слабых полях

m	−3	−2	−1	0	1	2	3
s			−2	0	2		
p_0				0			
p_1			$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$		
p_2		−3	$-\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	3	
d_1			$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$		
d_2		$-\frac{14}{6}$	$-\frac{7}{6}$	0	$\frac{7}{6}$	$\frac{14}{6}$	
d_3	−4	$-\frac{8}{3}$	$-\frac{4}{3}$	0	$\frac{4}{3}$	$\frac{8}{3}$	4

принадлежат также D-линии натрия, получается расщепление типа:

$$\text{дублет}\begin{cases} sp_{1/2}\,\dfrac{(2)\;4}{3}, \\ sp_{3/2}\,\dfrac{(1)\;3\;5}{3}. \end{cases}$$

При этом в соответствии с обычными обозначениями числа в скобках относятся к π-компонентам, числа без скобок — к σ-компонентам; числа указывают расщепления по шкале частот в единицах нормального расщепления o_H; общий знаменатель, введенный Рунге, опущен.

Для триплетов к правилам (40) добавляется особое дополнительное правило, сформулированное Ланде:

$$\Delta m \neq 0 \rightarrow 0 \text{ при } \Delta j = 0. \tag{40'}$$

Согласно этому правилу, смысл которого мы рассмотрим в § 41, для линий с $\Delta j = 0$ (например, для комбинации sp_1) несмещенная π-компонента выпадает (для линий с $\Delta j = \pm 1$, наоборот, она появляется). Упоминавшееся ранее аналогичное дополнительное правило (35′) $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$, добавляемое к общему правилу отбора (35), является (по замечанию Бора [111]) следствием дополнительного правила (40′) для зеемановских компонент. Действительно, поскольку для $j = 0$ число m может быть только нулем, для таких линий, по последнему правилу, компоненты Зеемана не появляются вообще, они исчезли бы даже в самых слабых полях.

[111] *N. Bohr*. Ann. Phys., 1923, **71**, 228.

Как примеры эффекта Зеемана для синглетно-триплетной системы приведем здесь расщепление (sp)-триплета главной серии и расщепление «типа $^3/_2$» для комбинации Sp_1, реализуемой в виде резонансной линии:

$$sp_0 \qquad 2$$

$$sp_1 \qquad \frac{(1)\ 3\ 4}{2} \qquad Sp_1\,(0)\,\frac{3}{2}$$

$$sp_2 \qquad \frac{(0)\ (1)\ 2\ 3\ 4}{2}$$

В то время как типы расщепления комбинаций sp для дублетов и триплетов были известны уже давно, типы расщеплений Зеемана комбинаций pd и для дублетов, и для триплетов были определены экспериментально Баком [112] лишь недавно. Эти данные сыграли существенную роль при определении соответствующих расщеплений термов в работе Ланде. Позднее было показано, что схема термов Ланде правильно описывает также эффект Зеемана для интеркомбинационных линий, получаемых из комбинаций простых и триплетных термов.

Однако мы должны сделать еще одно дополнительное замечание. В § 38 было указано, что в случаях, когда расстояние синглетных термов от триплетных по порядку величины такое же, как промежутки между самыми триплетными термами, различие между двумя системами термов является лишь условным. Поэтому мы могли бы также ожидать, что значение $g = 1$ для синглетных термов реализуется только в предельном случае, когда расстояние между двумя системами термов велико по сравнению с триплетным расщеплением; в противном же случае появляется взаимное влияние значений g для двух систем. Результаты, относящиеся к более сложным спектрам, о которых мы будем говорить позднее, позволяют ожидать, что это влияние имеет место только для двух термов с одинаковым j, т. е. для среднего триплетного и синглетного термов, и что, кроме того, *сумма* значений g для двух термов будет равна своей обычной величине $1 + \left(1 + \frac{1}{k(k-1)}\right)$. Представляла бы интерес экспериментальная проверка этих выводов для близко расположенных термов d_2 и D ртути.

§ 39. Обобщение на высшие мультиплеты. Правило интервалов

Под мультиплетом мы понимаем совокупность линий, которую можно представить в виде комбинации групп термов более сложных, чем дублеты и триплеты. После того как Каталан [113] открыл первые такие группы линий в дуговых и искровых спектрах марганца, они были обнаружены в спектрах многих элементов, особенно таких, как металлы семейства железа и

---

[112] *E. Back.* Dissert. Tübingen, 1921; Ann. Phys., 1923, 70, 333.
[113] *M. A. Catalan.* Philos. Trans., 1922, 223, 127.

палладия, в которых происходит заполнение 3_3- или 4_3-группы. В нашу задачу не входит обзор имеющегося по этому вопросу весьма обширного экспериментального материала. Мы остановимся здесь только на типичных *закономерностях*, получаемых из этого экспериментального материала, а также расскажем о попытках их теоретического объяснения. В этом и двух последующих параграфах будут рассмотрены закономерности, выявляемые уже для линий одного мультиплета, тогда как появление мультиплетов различных типов и законы, определяющие их взаимозависимость, будут обсуждены в § 44—47.

Зоммерфельд [114] показал, что комбинации термов, необходимые для описания мультиплета, можно составить так же, как в случае дублетов и триплетов, введя третье квантовое число j, удовлетворяющее правилам отбора:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \tag{35}$$

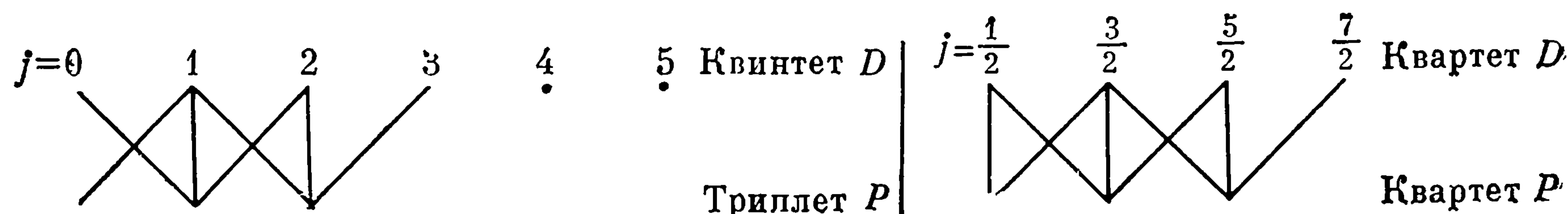
$$\Delta j \neq 0 \to 0. \tag{35'}$$

Затем Ланде [115] показал, что множество значений j задается опять неравенствами:

$$|s - l| \leqslant j \leqslant s + l, \tag{37}$$

причем l принимает значения 0, 1, 2, . . ., а числа s и j для четных мультиплетов принимают полуцелые, а для нечетных — целочисленные значения. Для $l \geqslant s$ максимально возможное число термов (значений j) при заданном l равно $2s + 1$. Соответственно для $s = 0$, 1/2, 1, 3/2, 2, ... мы получаем, в порядке перечисления, синглеты, дублеты, триплеты, квартеты, квинтеты, ... По предложению Рассела и Саундерса введем для термов с $l = 0, 1, 2, \ldots$ обозначения $S, P, D, \ldots$, причем слева будем прибавлять индекс, обозначающий максимальное число $r = 2s + 1$ линий мультиплета (этот индекс равен 1, 2, 3, ... для синглета, дублета, триплета, ...), а справа — индекс, указывающий значение j, так что, например, $^2P_{1/2}$ — это дублетный P-терм с $j = {}^1/_2$.

Для $l \leqslant s$ число термов с заданным l равно $2l + 1$. Таким образом, по Ланде, получаем сначала нечетное число термов, пока не наберется (четного или нечетного) максимального числа термов. Так, например, для квартетов: один S-терм, три P-терма, четыре D-терма, четыре F-терма; для квинтетов: один S-терм, три P-терма, пять D-термов, пять F-термов. Комбинации этих термов, разрешенные правилами (35), (35′), показаны на следующих примерах:



---

[114] *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1923, 70, 32; ср. также Ann. Phys., 1924, 73, 209.

[115] *A. Landé.* Z. Phys., 1923, 15, 189.

Формулируя неравенства (37), мы отклонились от Ланде не только в обозначениях (Ланде применяет числа R, K, J, бо́льшие на $^1/_2$ чисел s, l, j), но и в том, что, следуя новым результатам Гаудсмита[116] и Гейзенберга [117], мы предполагали, что квантовое число l в общем случае не связано однозначно с квантовым числом оптического электрона k. Последнее число, входящее в боровскую теорию естественной системы элементов, определяет порядок спектра в серии, а также расположение термов в последовательности, изображаемые формулами типа формулы Ридберга — Ритца. Если возбуждается несколько электронов, то каждому электрону следует сопоставлять символ n_k. Напротив, квантовое число l, ответственное за мультиплетную структуру термов, связано простым соотношением (38) с квантовым числом k лишь в исключительных случаях; оно относится не к отдельному электрону, а в известном смысле к атому в целом (подробнее см. § 45).

В цитированной работе Ланде, опираясь на прецизионные измерения эффекта Зеемана для мультиплетов, выполненные Баком [118], указал также схему термов эффекта Зеемана для этих мультиплетов. Расщепление термов снова определяется формулой

$$\Delta E = mgo_H h, \tag{41}$$

где квантовое число m для четных мультиплетов принимает полуцелые, а для нечетных — целые значения, которые при используемой нами нормировке Зоммерфельда для числа j снова определяются неравенствами

$$-j \leqslant m \leqslant j. \tag{42}$$

Правило отбора (40) вместе с дополнительным правилом (40′) для квантового числа m продолжает действовать и здесь. Существенный прогресс состоял в том, что Ланде удалось выразить значения g общей формулой. В наших обозначениях она приобретает вид

$$g = 1 + \frac{1}{2}\frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)}. \tag{51}$$

Учитывая неравенства (37), мы получаем отсюда при $l = k - 1$ и $s = {}^1/_2$ значения g (49) для дублетов, при $s = 1$ значения g (50) для триплетов, при $s = 0$ значение $g = 1$ для синглетов.

Эти значения g приведены в табл. 8. Следует обратить особое внимание на значение $g = 2$, характерное для S-термов с $l = 0$, $j = s$; далее, в случае нечетных мультиплетов необходимо отметить значение $g = {}^3/_2$ для всех термов с $l = s$.

Формула (51) не всегда дает правильные значения g. Вместе с Гейзенбергом мы будем говорить о *нормальных* мультиплетах, если для g реали-

---

[116] *S. Goudsmit.* Z. Phys., 1925, 32, 794.
[117] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 33, 841.
[118] *E. Back.* Z. Phys., 1923, 15, 206.

Таблица 8

Факторы расщепления g для нормальных мультиплетов

Терм	$\Delta\nu$	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6								$\frac{3}{2}:\frac{5}{2}:\frac{7}{2}:\frac{9}{2}:\frac{11}{2}:\frac{13}{2}$							
		j								j							
	l	0	1	2	3	4	5	6		$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	
S	0	$\frac{0}{0}$							Синглеты	2							Дублеты
P	1		1						$s=0$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$						$s=\frac{1}{2}$
D	2			1							$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$					
F	3				1							$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$				
S	0		2						Триплеты		2						Квартеты
P	1	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$					$s=1$	$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$					$s=\frac{3}{2}$
D	2		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$					0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$				
F	3			$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{22}$	$\frac{5}{4}$					$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{78}{63}$	$\frac{4}{3}$			
S	0			2					Квинтеты			2					Секстеты
P	1		$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$				$s=2$		$\frac{12}{5}$	$\frac{66}{35}$	$\frac{12}{7}$				$s=\frac{5}{2}$
D	2	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$				$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$			
F	3		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{5}$			$-\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\frac{16}{11}$		
S	0				2				Септеты				2				Октеты
P	1			$\frac{7}{3}$	$\frac{23}{12}$	$\frac{7}{4}$			$s=3$			$\frac{16}{7}$	$\frac{122}{63}$	$\frac{16}{9}$			$s=\frac{7}{2}$
D	2		3	2	$\frac{7}{4}$	$\frac{33}{20}$	$\frac{8}{5}$				$\frac{14}{5}$	$\frac{72}{35}$	$\frac{38}{21}$	$\frac{56}{33}$	$\frac{18}{11}$		
F	3	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		4	2	$\frac{12}{7}$	$\frac{34}{21}$	$\frac{52}{33}$	$\frac{222}{143}$	$\frac{20}{13}$	

зуются значения (51). Более точные условия этого, а также закономерности для значений g в более общих случаях мы рассмотрим в § 45 в связи с вопросами заполнения оболочек. Здесь мы все же заметим, что существуют непрерывные переходы от нормальных мультиплетов к аномальным,

причем множитель g с большей или меньшей точностью может принимать значения (51). Дублеты щелочных металлов всегда являются «нормальными», однако в простых триплетных спектрах типа спектров щелочноземельных металлов, как уже говорилось выше, могут проявляться отклоненения от нормальных свойств, если простые и триплетные термы располагаются близко друг от друга.

В верхней строке таблицы указаны отношения интервалов между последовательно расположенными термами мультиплета. По правилу, впервые сформулированному Гейзенбергом[119] для триплетов, но, как показал Ланде[120], действительному также и вообще для мультиплетов, отношения разностей последовательно расположенных термов ν некоторого мультиплета (l и s фиксированы) определяются соотношениями

$$(\nu_j - \nu_{j-1}) : (\nu_{j+1} - \nu_j):\ldots = j : (j+1): \ldots \tag{52}$$

Это равнозначно формуле

$$\nu_j = aj\,(j+1) + b, \tag{52'}$$

где a и b зависят только от l и s, но не от j. Эту формулу можно преобразовать еще, отсчитывая энергии от так называемого «центра» мультиплета. Этот центр определяется следующим образом. Каждому терму приписывается вес G_j, равный числу термов, на которые рассматриваемый терм расщепляется в магнитном поле, т. е. в соответствии с неравенствами (42)

$$G_j = 2j + 1. \tag{53}$$

Тогда значение терма ν_s для центра мультиплета определяется соотношением

$$\nu_s \sum_j G_j = \sum_j G_j \nu_j,$$

причем суммирование проводится по всем j, возможным при фиксированных l и s. Тогда из формулы (52′) путем простых вычислений с учетом неравенств (37) получается

$$\nu_j = \nu_s + \frac{1}{2}\,a\,(l, s)\,[j\,(j+1) - l\,(l+1) - s\,(s+1)]\,. \tag{54}$$

Правило интервалов Ланде выполняется менее точно и является менее общим, чем формула (51) для значений g. Однако оно имеет большое значение не только для теории, но и для практики разложения спектров на мультиплеты.

Пока еще совершенно неясно, какой смысл имеют описанные закономерности; однако до более подробного рассмотрения в § 45 уже здесь мы отметим следующее: прежде всего, можно считать установленным, что квантовое число j указывает значение полного момента импульса атома (измеренное в единицах $h/2\pi$) в согласии также с соображениями Рубино-

---

[119] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1922, 8, 273.
[120] *A. Landè.* Z. Phys., 1923, 15, 189.

вича, требующими, чтобы для квантового числа полного момента импульса выполнялось правило отбора в форме (35). Далее, число m следует рассматривать как квантовое число компоненты момента импульса, параллельной полю, и оно в соответствии с формулой

$$\cos\Theta = \frac{m}{j}$$

определяет разрешенные квантовой теорией ориентации атома в поле. Из принципа соответствия затем следует, что в слабых полях вековое возмущение заключается в прецессии оси j вокруг направления поля с частотой

$$\omega_m = g o_H.$$

Однако менее ясным представляется смысл векторов s и l, и мы видели, в частности, что в случае щелочных или щелочноземельных металлов возникают трудности, если s рассматривать как свойство атомного остатка. Независимо от кинематического смысла векторов s и l из неравенств (37) естественно заключить, что j можно рассматривать как вектор суммы этих двух векторов; кроме того, интерпретация правила отбора (35) для j в духе принципа соответствия позволяет предполагать, что векторы l и s совершают равномерную прецессию вокруг вектора их суммы j с частотой ω_j, отвечающей изменениям квантового числа j. В § 44 будет показано, что это представление оказывается полезным и при теоретическом определении интенсивностей линий мультиплетов.

В векторном параллелограмме (s, l, j) справедливы геометрические соотношения:

$$\cos(s, l) = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2ls},$$

$$\cos(s, j) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js}.$$

Вследствие равномерной прецессии векторов s и l вокруг j среднее до времени значение косинуса угла между s и направлениями поля H оказывается равным

$$\overline{\cos(s, H)} = \cos(s, j)\cos(j, H) = \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2js}\,\frac{m}{j}.$$

Этот результат позволяет рассматривать следующую модель. Между двумя векторами s и l действуют силы, потенциальная энергия которых пропорциональна cos (s, l). Далее, вектору s приписывается магнитный момент, *вдвое больший* того, который следовал бы из электронной теории для его механического момента, т. е. $2s$ магнетонов Бора; напротив, вектору l соответствует нормальный магнитный момент величиной l магнетонов [121].

[121] Эта модель впервые указана в работе Ланде (*A. Landé*. Z. Phys., 1923, 19, 112); более подробно рассмотрена в работе Паули (*W. Pauli*. Z. Phys., 1924, 20, 371).

Таким образом, энергия в магнитном поле будет

$$E = o_H h\,[2s \cos(s, H) + l \cos(l, H)] =$$
$$= o_H h\,[s \cos(s, H) + j \cos(j, H)] = o_H h\,[s \cos(s, H) + m], \qquad (55а)$$

а полная энергия

$$E = o_H h\,[s \cos(s, H) + m] + \omega h \cos(s, l). \qquad (55б)$$

Действительно, тогда в слабых полях мы получили бы

$$E = o_H h\left[1 + \frac{1}{2}\frac{j^2 + s^2 - l^2}{j^2}\right] + \omega h\frac{j^2 - l^2 - s^2}{2ls}. \qquad (56)$$

Сходство выражения в квадратных скобках со значением g (51) и дробной части второго члена со значениями энергии (54), требуемыми правилом Ланде для интервалов, является поразительным. Но, с другой стороны, полного согласия модели с опытом, особенно для значения g (даже при некотором изменении нормировки квантовых чисел), достичь никоим образом невозможно. Да и предположение об удвоенном магнетизме, связанном с вектором момента импульса s, вводится ad hoc и поэтому не является физически удовлетворительным. Наконец, следует подчеркнуть, что абсолютная величина интервалов в мультиплетах определяется релятивистскими формулами (ср. выше). С другой стороны, указанная модель оказывается полезной также при объяснении магнитооптического превращения в более сильных полях, к обсуждению которого мы теперь переходим. При этом мы расскажем также о дальнейшем усовершенствовании этой модели Гейзенбергом.

§ 40. Магнитооптическое превращение (эффект Пашена — Бака)

Как уже было упомянуто в § 37, эффект Зеемана испытывает превращение, когда расщепление в поле становится по порядку величины сравнимым с расстоянием $\delta\nu$ между соседними термами сложной структуры спектра в отсутствие поля. Конечным результатом этого превращения в сильных полях является нормальный триплет Зеемана, причем в его трех компонентах всегда еще остаются малые по сравнению с интервалом между ними, не зависящие от напряженности поля расщепления того же порядка, что и сложная структура в отсутствие поля. Кроме того, хотя некоторые σ-компоненты при возрастании напряженности поля смещаются на $2o_H$, а высшие мультиплеты нормального типа и некоторые π-компоненты, например, на o_H, но в предельном случае очень сильных полей интенсивность их обращается в нуль, и эти линии затухают.

Это магнитооптическое превращение было открыто Пашеном и Баком[122] в случае sp-комбинаций квинтетной системы в спектре кислорода,

[122] *F. Paschen, E. Back.* Ann. Phys., 1912, 39, 897; 1913, 40, 960.

образующих «триплет». Поэтому магнитооптическое превращение в сильных полях называется эффектом Пашена — Бака. Детальнее всего исследовано превращение для sp-дублета в спектре лития [123]; начальные стадии превращения наблюдались также в основном триплете sp спектра бериллия [124]. Существенное свойство магнитооптического превращения, также открытое Пашеном и Баком [125], заключается в том, что наряду с затуханием некоторых компонент в сильных полях появляются новые компоненты; именно, появляются те компоненты сложной структуры и их зеемановские компоненты, которые соответствуют изменениям j больше чем на 1 (например, в случае дублетов — комбинации $p_{1/2}d_{5/2}$); правила отбора для j нарушаются. Можно сказать, что в сильных полях квантовое число j теряет свой непосредственный смысл.

Путем новой интерпретации старой формальной теории Фогта о связи аномального эффекта Зеемана с эффектом Пашена — Бака Зоммерфельду [126] удалось описать магнитооптическое превращение с помощью картины термов, правда, вначале для дублетных спектров. Пусть ω означает расстояние между термами двух компонент дублета в отсутствие поля; тогда формула Зоммерфельда для терма, отсчитываемого от соответственно подобранной нулевой точки ν_0, имеет вид

$$\nu = \nu_0 + o_H m \pm \frac{1}{2} \sqrt{o_H^2 + 2\frac{m}{k - {}^1/_2} o_H \omega + \omega^2}\,. \qquad (57)$$

Здесь m — введенное ранее квантовое число компоненты момента импульса, параллельной полю, причем правила отбора и поляризации (40) сохраняют силу для всего магнитооптического превращения (в противоположность аналогичным правилам для j). Верхний или нижний знак относится к терму с бо́льшим или меньшим числом j. Для слабых полей ($o_H \ll \omega$), разлагая в ряд квадратный корень, получаем.

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{2}\omega + o_H\left(1 \pm \frac{{}^1/_2}{k - {}^1/_2}\right)m + \ldots, \qquad (57а)$$

что совпадает со значением g (49) по Ланде. В предельном случае сильных полей ($\omega \ll o_H$) имеем

$$\nu = \nu_0 + o_H\left(m \pm \frac{1}{2}\right) \pm \omega\frac{{}^1/_2}{k - {}^1/_2}m + \ldots \qquad (57б)$$

В табл. 9 показано, каким термам, реализуемым в отсутствие поля, соответствуют части энергии в сильных полях, пропорциональные напряженности поля.

---

[123] *N. A. Kent.* Astrophys. J., 1914, **11**, 337.
[124] *E. Back.* Ann. Phys., 1923, **70**, 333.
[125] *F. Paschen, E. Back.* Physica, 1921, **1**, 261; дальнейший материал см. в работе: *E. Back.* Ann. Phys., 1923, **70**, 333.
[126] *A. Sommerfeld.* Z. Phys., 1922, **8**, 257.

Таблица 9

Магнитные термы в сильных полях для дублетов

Терм	l	m							
		$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
s	0				−1	1			
$p_{1/2}$	1				−1	0			
$p_{3/2}$				−2	0	1	2		
$d_{3/2}$	2			−2	−1	0	1		
$d_{5/2}$			−3	−1	0	1	2	3	
$f_{5/2}$	3		−3	−2	−1	0	1	2	
$f_{7/2}$		−4	−2	−1	0	1	2	3	4

Для средних полей справедливо прежде всего следующее:

1. Простой s-терм ($k = 1$, $l = 0$) превращения не испытывает, для него всегда $\nu - \nu_0 = \pm o_H$.

2. Крайняя компонента термов Зеемана, соответствующая $|m| = m_{\max} = k - {}^1/_2 = j$, также остается линейно зависящей от напряженности поля; здесь мы имеем $\nu = \nu_0 + o_H\,(m + {}^1/_2)$ и соответственно для $m = -m_{\max}$ $\nu = \nu_0 - o_H\,(|m| + {}^1/_2)$.

3. Вообще сумма принадлежащих одному определенному числу m значений термов (число которых в указанных исключительных случаях равно единице, а в остальных — двум) не испытывает эффекта Пашена — Бака и остается линейной относительно напряженности поля [так как в формулы (57) входят оба знака — плюс и минус].

Мы должны даже поставить вопрос: не являются ли формулы Фогта, вытекающие из значений энергии в сильных полях и из названных выше правил сумм, точными в средних полях и представляют ли они собой больше, нежели просто хорошие эмпирические интерполяционные формулы?

Особенно следует подчеркнуть, что в предельном случае сильных полей осуществляются только те из разрешенных правилами (40) переходов между приведенными в табл. 9 термами, которые приводят к образованию триплета Зеемана. Другим переходам, если они разрешены правилами (40), в этом предельном случае соответствуют затухающие зеемановские компоненты.

Таблица 10

Магнитные термы в сильных полях для триплетов

Терм	l	m								
		—4	—3	—2	—1	0	1	2	3	4
s	0				—2	0	2			
p_0						—1				
p_1	1				—2	0	1			
p_2				—3	1	1	2	3		
d_1					—2	—1	0			
d_2	2			—3	—1	0	1	2		
d_3			—4	—2	0	1	2	3	4	
f_2				—3	—2	—1	0	1		
f_3	3		—4	—2	—1	0	1	2	3	
f_4		—5	—3	—1	0	1	2	3	4	5

Выражения для термов в сильных полях в случае триплетов были получены Гейзенбергом [127]. Пропорциональные напряженности поля части величин этих термов (причем к ним прибавляются еще постоянные члены) при данном m выражаются формулой

$$\nu = o_H \begin{Bmatrix} m+1 \\ m \\ m-1 \end{Bmatrix}. \tag{58}$$

Для самого «крайнего» терма Зеемана, $|m| = k$, реализуется только значение $m + 1$, для «второго от края» терма, $|m| = k - 1$, — только значения m и $m + 1$. Сопоставление этих термов термам, реализуемым в отсутствие поля, приведено в табл. 10.

Гейзенберг впервые показал также, что в этом случае выполняются *правила сумм*. Простой s-терм, а также «крайний» терм, соответствующий максимальному m, превращению не подвергаются. Вообще *сумма значений энергии, принадлежащих фиксированным l и m, всегда остается линейной функцией напряженности поля* (эта функция состоит из постоянного члена и части, пропорциональной напряженности поля). Можно также показать, что на основе только этого правила сумм Гейзенберга из значений энергии в сильных полях, без каких-либо дополнительных предположений, получаются величины g в слабых полях. Рассмотрим, например, d-термы триплетов и обозначим величины g, отвечающие соответствующим значениям j, через g_1, g_2, g_3; тогда, применяя правило сумм и используя табл. 10 для $m = 3$, $m = 2$, $m = 1$, мы получаем последовательно

[127] *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1922, 8, 273.

уравнения:

$$3g_3 = 4, \qquad 2\,(g_3 + g_2) = 5, \qquad g_1 + g_2 + g_3 = 3,$$

откуда, в согласии с ранее указанными Ланде значениями g, находим:

$$g_3 = \frac{4}{3}, \qquad g_2 = \frac{5}{2} - \frac{4}{3} = \frac{7}{6}, \qquad g_1 = 3 - \frac{5}{2} = \frac{1}{2}.$$

Тот факт, что значения термов магнитной энергии, приведенные в табл. 9 и 10, в самом деле отвечают действительности, вытекает из так называемого неполного эффекта Пашена — Бака, значение которого для теории было впервые указано Зоммерфельдом [128]. Этот эффект наступает тогда, когда поле для одного из комбинируемых термов является «слабым», а для второго — «сильным». Этот случай часто встречается в (pd)-комбинациях дублетных и триплетных спектров, причем именно d-терм экспериментально уже не разрешается и совпадает с термами в сильных полях, указанными в табл. 9 или 10, тогда как значения p-термов следует брать из табл. 5 или 7. Для m всегда справедливо правило отбора и поляризации (40), а правило отбора для j, напротив, уже теряет силу. Таким образом, для комбинации дублета из названных выше таблиц получается расщепление «упрощенного» типа:

$$\left.\begin{aligned} (p_1d)&: \pm\frac{(1)\ (2)\ 1\ 2\ 4\ 5}{3} \\ (p_2d)&: \pm\frac{(0)\ (1)\ (2)\ [(3)]\ 1\ 2\ 3\ 4\ [5]\ [6]}{3} \end{aligned}\right\}\ \text{неполный эффект Пашена—Бака для дублетов}$$

Круглыми скобками отмечены π-компоненты, квадратные скобки указывают на сравнение с экспериментом (Бак); остальные компоненты вследствие слишком малой интенсивности экспериментально не наблюдались. В случае триплетов теория тоже согласуется с опытом, однако, согласно Баку, здесь в ходе интенсивности компонент иногда появляются странные нерегулярности [129].

Следует также сказать, что для синглетных термов (по крайней мере до тех пор, пока они взаимно не возмущаются с триплетными термами) магнитооптическое превращение при возрастании напряженности поля не наступает. Относительно расщепления триплетов в средних полях достоверных данных пока нет (ср. ниже модельное объяснение).

Теперь мы перейдем к рассмотрению значений термов в сильных полях для высших мультиплетов. Сначала рассмотрим только части энергии, пропорциональные напряженности поля (и измеряемые в единицах $o_H\,h$), а о постоянных слагаемых, по порядку величины сравнимых с мультиплетной структурой, скажем позднее. Кроме того, будем вначале интересовать-

---

[128] *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1920, 63, 221; ср. также Atombau und Spektrallinien.

[129] Экспериментальный материал по неполному эффекту Пашена — Бака имеется в работах: *E. Back.* Naturwissenschaften, 1921, 9, 199; Ann. Phys., 1923, **70**, 371; Z. Phys., 1925, 33, 579; *С. Фриш.* Доклады съезда физиков в Нижнем Новгороде, сентябрь 1922, опубликованные в 1923 г., стр. 49.

ся только описанием всего множества термов, характеризуемых в сильных полях фиксированными значениями s, l и m. Сопоставлением этих значений отдельным значениям j в слабых полях мы будем заниматься позднее. Для этого множества термов получен следующий простой результат[130]. Введем два квантовых числа m_s и m_l, множество значений которых определяется двумя ранее введенными квантовыми числами s и l с помощью условий:

$$-s \leqslant m_s \leqslant s, \qquad -l \leqslant m_l \leqslant l. \tag{59}$$

При этом число m_s, как и s,— полуцелое или целое, число m_l, как и l,— всегда целое. (Так, например, для синглетов, где $s = 0$, имеем $m_s = 0$, для дублетов, где $s = {}^1/_2$, $m_s = -{}^1/_2, +{}^1/_2$, для триплетов, где $s = 1$, $m_s = -1, 0, +1$; аналогично для S-термов, где $l = 0$, $m_l = 0$, для P-термов, где $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$, и т. д.) Тогда квантовое число m, соответствующее компоненте момента импульса атома, параллельной полю, определяется формулой

$$m = m_s + m_l, \tag{60}$$

и магнитная энергия в сильных полях дается формулой

$$\Delta E = (2m_s + m_l)\, h o_H = (m + m_s)\, h o_H. \tag{61}$$

Кроме того, прибавляются еще члены, не зависящие от напряженности поля.

Легко видеть, что эта формула дает для синглетов значения энергии, отвечающие нормальному эффекту Зеемана, а для дублетов и триплетов — значения энергии в сильных полях, приведенные в табл. 9 и 10. Для квартетов и квинтетов получаются значения, приведенные в табл. 11.

Здесь также действует правило сумм буквально того же содержания, что и для дублетов и триплетов: *сумма значений энергии, принадлежащих фиксированным l и m, остается, в том числе и при магнитооптическом превращении, линейной функцией напряженности поля* (состоящей из постоянной части и части, пропорциональной напряженности поля). Теперь и в данном, более общем случае на основании этого правила сумм из указанных значений энергии в сильных полях можно вывести значения g для слабых полей, найденные Ланде. Все указанные закономерности справедливы прежде всего для нормальных мультиплетов. Обобщение их на случай аномальных мультиплетов, в частности обобщение правила сумм для них, будет подробнее рассмотрено в § 45.

Наконец, ограничение возможностей комбинирования при (полном) эффекте Пашена — Бака, которое накладывается в дополнение к правилам отбора (40) и которое обеспечивает переход зеемановского расщепления в нормальный триплет Лоренца для предельного случая сильных полей, можно теперь просто сформулировать в соответствии с выражением (61) следующим образом: *в этом предельном случае могут происходить только такие переходы, при которых число m_s не изменяется.*

---

[130] *W. Pauli.* Z. Phys., 1923, 16, 155.

Таблица 11

Значения термов в сильных полях

Квартеты

Терм		m									
		$-\frac{9}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
s	0				—3	—1	1	3			
p	1			—4	—3, —2	—2, —1, 0	0, 1, 2	2, 3	4		
d	2		—5	—4, —3	—3, —2, —1	—2, —1, 0, 1	—1, 0, 1, 2	1, 2, 3	3, 4	5	
f	3	—6	—5, —4	—4, —3, —2	—3, —2, —1, 0	—2, —1, 0, 1	—1, 0, 1, 2	0, 1, 2, 3	2, 3, 4	4, 5	6

Квинтеты

Терм	l	m										
		—5	—4	—2	—2	—1	0	1	2	3	4	5
s	0				—4	—2	0	2	4			
p	1			—5	—4, —3	—3, —2, —1	—1, 0, 1	1, 2, 3	3, 4	5		
d	2		—6	—5, —4	—4, —3, —2	—3, —2, —1, 0	—2, —1, 0, 1, 2	0, 1, 2, 3	2, 3, 4	4, 5	6	
f	3	—7	—6, —5	—5, —4, —3	—4, —3, —2, —1	—3, —2, —1, 0, 1	—2, —1, 0, 1, 2	—1, 0, 1, 2, 3	1, 2, 3, 4	3, 4, 5	5, 6	7

Формула (61) для магнитной энергии в сильных полях приводит непосредственно к представлению о двух векторах s и l, которые в предельном случае сильных полей независимо друг от друга устанавливаются по отношению к полю таким образом, что m_s и m_l являются их проекциями на направление поля. Таким образом, имеем:

$$\cos(s, H) = \frac{m_s}{s}, \qquad \cos(l, H) = \frac{m_l}{l}. \tag{62}$$

Чтобы получить правильные значения энергии, вектору s необходимо, очевидно, приписать удвоенный, по сравнению с классическим, магнитный момент. Это именно та эрзац-модель, к которой мы уже пришли в случае слабых полей и согласно которой энергия имеет вид (55). Ясно, что в случае настолько сильного поля, что в нем $o_H \gg \omega$, оба вектора, согласно этой модели, должны двигаться в первом приближении так, как будто взаимодействие, пропорциональное ω, отсутствует. Это значит, что вектор l прецессирует вокруг направления поля с нормальной частотой o_H, а вектор s — с удвоенной частотой $2o_H$.

Эту модель можно также применить для вычисления постоянных членов (не зависящих от напряженности поля) в предельном случае сильных полей. Действительно, согласно этой модели [ср. формулу (55б)], постоянные члены получаются при усреднении по времени величины

$$\omega h \cos(s, l)$$

с результатом

$$\omega h \overline{\cos(s, l)} = \omega h \cos(s, H) \cos(l, H) = \omega h \frac{m_s}{s} \frac{m_l}{l}.$$

Поэтому Ланде [131] для превращения частей энергии, независимых от напряженности поля и отсчитываемых от «центра» мультиплета, при переходе к сильным полям предположил, исходя из значений в слабых полях, что

$$a(l, s) \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \to a(l, s) m_s m_l. \tag{63}$$

Можно показать, что при каждом фиксированном m выражение этого вида удовлетворяет правилу сумм. С другой стороны, необходимо подчеркнуть, что оно не может претендовать на бóльшую точность, чем правило Ланде для интервалов в мультиплетах в отсутствие поля. Для дублетов ($s = {}^1/_2$, $m_s = \pm {}^1/_2$) оно согласуется с результатами, получаемыми из формул Фогта — Зоммерфельда (57), (57б).

Еще одна проблема, при решении которой эта модель оказывается полезной, касается сопоставления отдельных значений энергии (41) в сильных полях определенным значениям энергии (61) в слабых полях при любом наперед заданном m. Для решения этой проблемы необходимо составить соответствующие энергии (55) уравнения движения для векторов

---

131 *A. Landé*. Z. Phys., 1923, 19, 112.

(постоянных по длине) в канонической форме, а также квантовые условия. Мы ограничимся здесь тем, что приведем результаты [132]. Оказывается, что квантовым условием всегда определяется результирующая компонента момента импульса, параллельная полю, тогда как второе квантовое число имеет в средних полях более сложный кинематический смысл. Это квантовое число можно нормировать либо так, чтобы в слабых полях оно совпадало с j, либо так, чтобы в сильных полях оно совпадало с m_s, и дело здесь заключается в сопоставлении этих двух нормировок еще одному квантовому числу, прибавляемому к m. Тогда при единственном предположении, что мультиплет является правильным, т. е. что в отсутствие магнитного поля его энергия возрастает с j монотонно, и независимо от специального закона косинуса для энергии взаимодействия между s и l мы получаем следующее сопоставление m_s и j при заданных $m = m_s + m_l$, s и l:

$$\begin{aligned} &m_s = j - l, && m_l = m - (j - l) && \text{для } m \geqslant s - l, \\ &m_s = m - (r - j), && m_l = s - j && \text{для } m \leqslant s - l. \end{aligned} \tag{64}$$

Для «обращенных» мультиплетов, где энергия при возрастании j убывает, знаки m_s, m_l и m в этих равенствах и неравенствах следует заменить на обратные. Для «частично обращенных» мультиплетов, для которых энергия зависит от j немонотонно, вопрос о сопоставлении мы оставим открытым. В случае дублетов и триплетов формулы (64) снова дают значение, представленное в табл. 9 и 10, в согласии с опытом.

Эта модель приводит также к качественной картине интенсивностей мультиплетных и зеемановских компонент при превращении Пашена — Бака, если мы, применяя к модели формально принцип соответствия, будем предполагать, что движение внешнего электрона по орбите в каждый момент времени происходит в плоскости, перпендикулярной вектору l. Тогда в слабом поле плоскость орбиты внешнего электрона будет равномерно прецессировать вокруг результирующего вектора j, и для этого квантового числа получится правило отбора (35). Но ведь именно это правило и приводит к «ориентационной» интерпретации сложной структуры. При возрастании напряженности поля эта прецессия становится неравномерной, и правило отбора для j нарушается (появление новых линий сложной структуры согласно Пашену и Баку). В предельном случае сильных полей вектор l, а с ним и плоскость орбиты также прецессируют равномерно, но уже вокруг направления поля. Поэтому колебательные компоненты движения оптического электрона, соответствующие изменению квантового числа оптического электрона m_s одновременно с квантовыми числами n или k, здесь уже не появляются (нормальный зеемановский триплет при полном эффекте Пашена — Бака; затухание прочих зеемановских компонент). Количественные закономерности, относящиеся к интенсивностям мультиплетов и их зеемановской структуры, рассмат-

[132] Необходимые вычисления проделаны В. Паули (*W. Pauli*. Z. Phys., 1924, **20**, 371).

риваются в § 41, а обобщение этих закономерностей на случай ненормальных мультиплетов приводится в § 45.

Успех использования рассматриваемой эрзац-модели омрачается прежде всего тем, что при применении к ней правил теории периодических систем нельзя вывести ни правило сумм, ни значения g в слабых полях (ср. выше § 39). Поэтому Гейзенберг [133] предложил видоизменение указанных правил теории, которое можно сфомулировать следующим образом. Сначала введем вместо s и l числа R и L, бо́льшие на $^1/_2$. Допустим далее, что

$$E_{\text{кл}}\,(R,\ L,\ m,\ j)\ \text{ и соответственно }\ E_{\text{кл}}\,(R,\ L,\ m,\ m_s)$$

есть функции энергии, получаемые для какой-нибудь напряженности поля при применении теории периодических систем к этой эрзац-модели. При этом новое квантовое число, появляющееся в дополнение к m, следует нормировать так, чтобы для слабых полей оно совпадало с j, или так, чтобы для сильных полей оно совпадало с m_s [ср. формулы (64)]. Тогда истинные значения энергии по Гейзенбергу будут определяться формулами:

$$E_{qu} = \int\limits_{j-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} E_{kl}(R,\ L,\ m,\ j)\,dj$$

и соответственно

$$E_{qu} = \int\limits_{m_s-\frac{1}{2}}^{m_s+\frac{1}{2}} E_{kl}(R,\ L,\ m,\ m_s)\,dm_s. \tag{65}$$

Вычисление показывает, что при этом получаются правильные значения g в слабых полях и что правило сумм также выполняется. Кроме того, принимая для энергии взаимодействия между импульсами s и l закон косинуса, мы получаем правило интервалов Ланде и указанное Ланде превращение (63) для постоянной части энергии при переходе от слабых полей к сильным. В какой мере соответствуют действительности значения энергий, получаемые по Гейзенбергу также и для промежуточных полей, пока неизвестно. Если исходить из случая слабых полей, то целесообразно произвести разложение энергии в ряд по степеням отношения o_H/ω; члены этого ряда, квадратичные относительно o_H, были вычислены Ланде [134]. Следует еще отметить, что в промежуточных полях из формул Гейзенберга получаются значения энергии, отличные от значений, вытекающих из формулы Фогта — Зоммерфельда (57).

Однако, хотя правило Гейзенберга (65) для вычисления энергии в известных пределах несомненно оправдывается, ему нельзя придавать слиш-

---

[133] *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1924, 26, 291.
[134] *A. Landè*. Z. Phys., 1924, 30, 329.

ком большого значения. Во-первых, правило сумм носит, по-видимому, более общий характер, нежели частное правило (65). Ведь мы пришли к гипотезе о таком правиле сумм при рассмотрении электрического превращения релятивистской тонкой структуры линий водорода (§ 23), и такое же правило можно ввести, как будет показано в § 45, для случая аномальных триплетов. В этих случаях такие простые формулы, как (65), уже неприменимы. Во-вторых, как уже было подчеркнуто в конце § 39, в основу эрзац-модели положена введенная ad hoc физически неудовлетворительная гипотеза об аномальном удвоенном магнетизме, связанном с вектором s. Кроме того, до сих пор ни одна теория не смогла удовлетворительно вывести одновременно и релятивистскую формулу для абсолютной величины мультиплета, и правило отбора (35) для квантового числа j.

Именно эта релятивистская природа абсолютной величины мультиплетных интервалов приводит к тому, чтобы видеть в рассматриваемой эрзац-модели только формально-символическое отображение своеобразной двузначности свойств отдельных электронов. В частности, согласно этой модели, формальное разложение полного момента импульса атома на два вектора s и l в дублетных спектрах щелочных металлов отражает только двузначность свойств оптического электрона (заключающуюся, например, в том, что в сильных полях магнитный момент и момент импульса этого электрона описываются различными квантовыми числами), и вектор s не имеет смысла интерпретировать как момент импульса атомного остатка с конфигурацией благородного газа [135].

При этих обстоятельствах следует задать вопрос, не проявляется ли соответствующая двузначность свойства электрона уже в случае атома с одним-единственным электроном (в случае атома водорода). С этой точки зрения атом водорода следует считать вырожденным в том отношении, что центральная сила атомного остатка в нем отпадает. Поэтому термы с одинаковым главным квантовым числом n и одинаковым квантовым числом полного момента импульса j, но различными квантовыми числами l или k энергетически совпадают. Как уже было сказано в § 26, в действительности в связи с «маятниковыми орбитами» $k = 0$ или $m = 0$ полезно и здесь предполагать, что, во всяком случае в сильных магнитных полях (зеемановское расщепление велико по сравнению с релятивистской тонкой структурой), множество термов, указанное в табл. 9 для дублетных спектров, относится и к атому водорода. (Относительно эффекта Зеемана в слабых полях см. прим. 64.)

---

[135] Согласно Гаудсмиту и Уленбеку (см. прим. 100) и в соответствии с новой квантовой механикой, вектор s для щелочных металлов следует интерпретировать как собственный момент импульса электрона, а вектор l — как момент импульса электрона при орбитальном движении вокруг ядра. Тогда гипотеза о двузначности оптического электрона, не описываемой кинематически, становится излишней.— *Прим. автора при корректуре.*

§ 41. Правила интенсивностей для мультиплетов и их зеемановских компонент

Об интенсивностях зеемановских компонент в слабых полях, выражения для которых были получены Орнштейном и Бургером[136], а также окончательно Кронигом и Гаудсмитом[137] и Хёнлем[138], говорилось уже в § 12, и мы приведем здесь краткую сводку полученных там результатов. На основе модели равномерной прецессии всего атома вокруг направления поля колебание, параллельное оси j и соответствующее переходам с $\Delta j = 0$, можно разложить на линейное колебание, параллельное оси поля, и еще на два круговых (правое и левое) колебания в плоскости, перпендикулярной оси поля:

$$\text{для } \Delta j = 0 \qquad C_{+1} = C_{-1} = \frac{1}{2} C \sin^2 \Theta, \qquad C_0 = C \cos^2 \Theta, \tag{66$_1$}$$

где Θ — угол между направлением поля и моментом атома, определяемый формулой (43); C — квадрат амплитуды электрического момента исходного колебания; C_{+1}, C_{-1}, C_0 — квадраты амплитуд парциальных колебаний, отвечающих σ-компонентам ($\Delta m = \pm 1$) и π-компоненте ($\Delta m = 0$). При этом, чтобы получить величины, непосредственно пропорциональные энергии излучения, квадраты амплитуд круговых колебаний следует еще умножить на 2. При соответствующем разложении кругового колебания, отвечающего переходу с $\Delta j = \pm 1$, в плоскости, перпендикулярной оси j, получаем

$$\text{для } \Delta j = \pm 1 \qquad C_{\pm 1} = \frac{1}{4} C (1 + \cos \Theta)^2, \qquad C_{\mp 1} = \frac{1}{4} (1 - \cos \Theta)^2,$$

$$C_0 = \frac{1}{2} C \sin^2 \Theta. \tag{66$_2$}$$

Формулы (66_1) и (66_2), выведенные Зоммерфельдом и Гейзенбергом[139], можно использовать для оценки интенсивности зеемановских компонент, подставляя для $\cos \Theta$ значение

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}.$$

Однако значения m/j в начальном и конечном состояниях в общем случае различны, так что эти формулы не позволяют получать количественных результатов. Только в случае перехода $0 \to 0$ для квантового числа m при $\Delta j = 0$ и в начальном, и в конечном состоянии $\cos \Theta = 0$, и потому по формулам (66_1) $C_0 = 0$. Тем самым мы приходим к обоснованию дополнительного правила Ланде (40′), согласно которому рассматриваемая здесь зеемановская компонента исчезает[140].

---

[136] *L. S. Ornstein, H. C. Burger.* Z. Phys., 1924, 29, 241.
[137] *S. Goudsmit, R. Kronig.* Naturwissenschaften, 1925, 13, 90; *R. Kronig.* Z. Phys., 1925, 31, 885.
[138] *H. Hönl.* Z. Phys., 1925, 31, 340.
[139] *A. Sommerfeld, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1922, 11, 191.
[140] См. также более старую работу: *A. Landè.* Z. Phys., 1921, 5, 231.

С целью внести количественное уточнение в эти формулы, основанные на принципе соответствия, Орнштейн и Бургер выдвинули правила сумм и поляризации, утверждающие: сумма вероятностей всех переходов в эффекте Зеемана для одной линии мультиплета, начальным состоянием для которых является уровень энергии m, j, сохраняется для всех соответствующих зеемановских термов (т. е. зависит только от j, но не от m); аналогично сохраняется для всех зеемановских термов и сумма вероятностей всех переходов в эффекте Зеемана для некоторой линии мультиплета, конечным состоянием которых служит уровень энергии m, j. В виде формул эти правила можно записать следующим образом:

$$A^{m,\,j}_{m+1,\,j'} + A^{m,\,j}_{m-1,\,j'} + A^{m,\,j}_{m,\,j'} = A^{j}_{j'} \quad (j' = j+1,\ j-1 \text{ или } j), \tag{67$_1$}$$

$$A^{m+1,\,j}_{m,\,j'} + A^{m-1,\,j}_{m,\,j'} + A^{m,\,j}_{m,\,j'} = \overline{A^{j}_{j'}}. \tag{67$_2$}$$

Далее, суммируя по всем состояниям m, легко видеть, что отношение $A^{j}_{j'}$ к $\overline{A^{j}_{j'}}$ должно быть обратно пропорциональным отношению весов состояний j и j', т. е. отношению чисел $(2j+1)$ и $(2j'+1)$ зеемановских термов, принадлежащих значениям j и j':

$$(2j+1)\,A^{j}_{j'} = (2j'+1)\,\overline{A^{j}_{j'}}. \tag{68}$$

Эти правила сумм выражают тот факт, что при описании прецессионного колебания речь идет о разложении первоначального колебания на три части [141]. К ним еще добавляется правило поляризации, утверждающее, что полные интенсивности σ_+-, σ_-- и π-компонент линии мультиплета одинаковы (отсутствие поляризации полного излучения):

$$\sum_m A^{m,\,j}_{m+1,\,j'} = \sum_m A^{m,\,j}_{m-1,\,j'} = \sum_m A^{m,\,j}_{m,\,j'}. \tag{69}$$

Наконец, Крониг и Гаудсмит, а также Хёнль показали, что с помощью выражений (66) и (43), основанных на принципе соответствия, предположение о том, что вероятности перехода являются квадратичными функциями m, с учетом правил сумм и поляризации однозначно приводит к следующим формулам:

$$\left.\begin{aligned} A^{m,\,j}_{m\pm1,\,j} &= \frac{A^{j}_{j}}{j(j+1)}\,\frac{1}{2}\,(j\mp m)(j\pm m+1)\\ A^{m,\,j}_{m,\,j} &= \frac{A^{j}_{j}}{j(j+1)}\,m^2 \end{aligned}\right\} \quad (\Delta j = 0), \tag{70$_1$}$$

$$\left.\begin{aligned} A^{m,\,j}_{m\pm1,\,j+1} &= \frac{A^{j+1}_{j}}{(j+1)(2j+3)}\,\frac{1}{2}\,(j\pm m+2)(j\pm m+1)\\ A^{m,\,j}_{m,\,j+1} &= \frac{A^{j}_{j+1}}{(j+1)(2j+3)}\,[(j+1)^2-m^2] \end{aligned}\right\} \quad (\Delta j = +1), \tag{70$_2$}$$

---

[141] *W. Heisenberg*, Z. Phys., 1925, 31, 617.

$$A^{m,j}_{m\pm1,\,j-1} = \frac{A^j_{j-1}}{j(2j-1)}\,\frac{1}{2}\,(j\mp m)(j\mp m-1)$$
$$A^{m,j}_{m,\,j-1} = \frac{A^j_{j-1}}{j(2j-1)}\,(j^2-m^2) \qquad (\Delta j = -1). \qquad (70_3)$$

Здесь символы A^j_{j+1}, A^j_j и A^j_{j-1} обозначают суммы, определенные формулами (67_1); эти суммы дают вклад соответствующей линии мультиплета в обратное время жизни рассматриваемого возбужденного состояния.

Пока существует «естественное» возбуждение, т. е. пока количества атомов в каждой из различных разрешенных квантовой теорией ориентаций возбужденного состояния одинаковы, указанные значения вероятностей перехода одновременно служат мерой интенсивности зеемановских компонент. Наблюдения, по-видимому, подтверждают теоретические формулы [142]. Следует еще подчеркнуть, что эти формулы могут претендовать на применимость только для случая слабых полей. Относительно эффекта Пашена — Бака будет сказано ниже.

Соотношениям для интенсивностей зеемановских компонент формально в широкой степени аналогичны законы, определяющие отношения интенсивностей различных линий мультиплета, хотя физический смысл этих законов менее ясен. Для описания этих интенсивностей мы возьмем за основу введенную в § 35 и 39 модель, согласно которой два вектора момента импульса s и l (наглядный физический смысл которых неясен) прецессируют вокруг результирующего полного момента импульса атома j. Для дублетов щелочных металлов и обыкновенных синглетов и триплетов щелочноземельных металлов $l = k - 1$, т. е. $l = 0, 1, 2, \ldots$ для s-, p-, d-. . .-термов. В этих спектрах l может изменяться только на ± 1, и можно представить себе, что совершается «l-прецессия» в плоскости, перпендикулярной вектору k. Далее, $s = 0, {}^1/_2, 1, \ldots$ для синглетов, дублетов, триплетов, так что вообще мультиплетность равна $r = 2s + 1$. Разложение кругового колебания в плоскости, перпендикулярной вектору l, на линейное колебание, параллельное оси j, и два противоположно направленных круговых колебания в плоскости, перпендикулярной j, дает теперь формулы, аналогичные (66), также полученные Зоммерфельдом и Гейзенбергом:

$$\text{для } \Delta l = \pm 1 \qquad C_{\pm1} = C\,\frac{1}{2}\,(1+\cos\vartheta)^2, \qquad C_0 = C\sin^2\vartheta,$$
$$C_{\mp1} = C\,\frac{1}{2}\,(1-\cos\vartheta)^2. \qquad (71_1)$$

Здесь $C_{\pm1}$ соответствует изменению j на ±1 одновременно с таким же изменением l, C_0 — случаю $\Delta j = 0$, $C_{\mp1}$ — изменению $\Delta j = \mp 1$ и противоположному изменению l. Далее, ϑ означает угол между l и j, геометрически определяемый формулой (в которой l — целое, j и s — либо целые,

---

[142] *W. C. van Geel.* Z. Phys., 1925, 33, 836; *L. S. Ornstein, W. C. van Geel.* Z. Phys., 1925, 32, 681.

либо полуцелые):

$$\cos\vartheta = \frac{l^2 + j^2 - s^2}{2jl}. \tag{72}$$

Для высших мультиплетов, где также может встретиться случай $\Delta l = 0$, целесообразно положить в основу вычисления интенсивностей линий соответствующее разложение линейного колебания, параллельного l. Тогда, согласно Зоммерфельду и Гейзенбергу, мы получаем:

$$\text{для } \Delta l = 0 \qquad C_{\pm 1} = C\frac{1}{2}\sin^2\vartheta, \qquad C_0 = C\cos^2\vartheta. \tag{71$_2$}$$

Прежде чем перейти к обсуждению количественного уточнения этих формул, основанных на принципе соответствия, перечислим более точно предпосылки применимости дальнейших рассуждений. Прежде всего будем предполагать, что разности частот различных линий рассматриваемого мультиплета $\delta\nu$ малы по сравнению с частотами самих линий ν, а также с расстоянием $\Delta\nu$ от линий мультиплета до линий, не принадлежащих мультиплету. Величинами порядка $\delta\nu/\nu$ или $\delta\nu/\Delta\nu$ мы будем пренебрегать. Далее, должно существовать «естественное возбуждение», т. е. количества атомов в состояниях с фиксированными значениями s и l, но различными j должны относиться как веса этих состояний, $G_j = 2j + 1$. Тогда интенсивность линии, отвечающей переходу от j к j', при излучении будет пропорциональна $G_j A_{j'}^{j}$, а при поглощении пропорциональна $G_{j'} B_j^{j'}$. Наконец, мы предполагаем, что речь идет о нормальных мультиплетах, т. е. о мультиплетах, для которых зеемановское расщепление описывается формулой Ланде (51), и что интенсивность интеркомбинационных линий пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью рассматриваемых здесь линий мультиплета.

Так как формулы (71_2), основанные на принципе соответствия, при разложении данного колебания и здесь обладают свойством

$$C_0 + C_{-1} + C_{+1} = C,$$

то представляется правдоподобным, что отношения интенсивностей линий мультиплетов также подчиняются правилам сумм. Эти правила, сформулированные Бургером и Доргело [143], гласят:

Отношение сумм интенсивностей мультиплетных линий, начальным состоянием которых является некоторый уровень (s, l, j), *равно для начальных уровней с различными числами* j, *отношению весов этих уровней* g_j. *Аналогично, отношение сумм интенсивностей мультиплетных линий, конечным состоянием для которых является уровень* (s, l', j'), *равно для конечных уровней с различными* j' *отношению весов этих уровней* $g_{j'}$.

---

[143] *H. C. Burger*, *H. B. Dorgelo*. Z. Phys., 1924, **23**, 258; *H. B. Dorgelo*. Dissert. Utrecht, 1924. Там же имеется обширный экспериментальный материал. Обзорные статьи: *L. S. Ornstein*. Proc. Phys. Soc. London, 1925, **37**, 334; *A. Sommerfeld*. Z. techn. Phys., 1925, **6**, 2.

Если ввести вероятности перехода, то эти правила, согласно Орнштейну и Бургеру [144], принимают вид:

$$\sum_{j'=j+1,\, j,\, j-1} A^{j}_{j'} = A, \tag{73$_1$}$$

$$\sum_{j=j'+1,\, j',\, j'-1} B^{j'}_{j} = B, \tag{73$'_2$}$$

причем A и B не зависят от j или j' соответственно. Здесь A — вероятности перехода для излучения, B — вероятности поглощения. Пренебрегая различием частот $\nu_{j,j'}$, мы получаем для одного мультиплета равенство с коэффициентом пропорциональности, не зависящим от j:

$$g_j A^{j}_{j'} \sim g_{j'} B^{j'}_{j},$$

и формулу ($73'_2$) можно написать также в виде

$$\sum_{j=j'+1,\, j',\, j'-1} g_j A^{j}_{j'} = g_{j'} \bar{A}. \tag{73$_2$}$$

Особенно просто выглядят правила интенсивностей в тех случаях, когда речь идет о комбинациях SP, так как s-терм является простым. Тогда интенсивности различных линий SP_i относятся просто как веса соответствующих P_i-состояний. В случае дублетов эти веса следующие: 2 для терма $p_{1/2}$, 4 для терма $p_{3/2}$; и действительно, уже давно известно [145], что интенсивности двух D-линий относятся с высокой точностью как 1 : 2. Такое же отношение справедливо, согласно Доргело, для интенсивностей комбинаций $2p_{1/2} - ms$ и $2p_{3/2} - ms$ первой побочной серии и, по Оудту [146] и Якобу [147] (в противоположность более старым измерениям), также для интенсивностей обеих компонент дублетов в высших линиях главной серии в спектрах K, Rb и Cs. Интенсивности комбинаций sp_0, sp_1, sp_2 в триплетах в соответствии с весами этих p-термов действительно относятся как 1 : 3 : : 5. По поводу высших мультиплетов мы отсылаем к указанным выше работам. Зоммерфельд [148], а также Костер и Гаудсмит [149] указали на то, что интенсивности рентгеновских линий, гомологичных дублетам щелочных металлов, также приблизительно удовлетворяют правилам сумм.

В общем случае правила сумм оказываются недостаточными для полного определения относительных интенсивностей линий мультиплета. Крониг [150], Зоммерфельд и Хёнль [151], а также Рассел [152] получили формулы,

[144] *L. S. Ornstein, H. C. Burger.* Z. Phys., 1924, **24**, 41.
[145] См. сопоставление в работе: *R. Ladenburg.* Z. Phys., 1921, **4**, 469.
[146] *E. W. Oudt.* Z. Phys., 1925, **33**, 656.
[147] *H. Jakob.* Naturwissenschaften, 1925, **13**, 906.
[148] *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1925, **76**, 284.
[149] *D. Coster, S. Goudsmit.* Naturwissenschaften, 1925, **13**, 11.
[150] *R. Kronig.* Z. Phys., 1925, **31**, 885.
[151] *A. Sommerfeld, W. Hönl.* Berlin. Ber., 1925, S. 141.
[152] *H. N. Russell.* Nature, 1925, **115**, 835; Proc. Nat. Acad. America, 1925, **11**, 314, 322.

которые, во-первых, точно удовлетворяют правилам сумм (73) и, во-вторых, дают естественную связь с равенствами (71), основанными на принципе соответствия. Здесь существует далеко идущая аналогия с формулами (70) для интенсивности зеемановских компонент, однако относительные интенсивности линий мультиплета, как вытекает из формул (71), (72), можно представить в виде отношения выражения четвертой степени относительно j к выражению второй степени по j. Формулы, полученные независимо названными выше авторами, совпадают (с точностью до обозначений).

Введем сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} P(j) &= (j+l)(j+l+1) - s(s+1) = (-s+j+l)(s+1+j+l),\\ Q(j) &= s(s+1) - (j-l)(j-l+1) = (s-j+l)(s+1+j-l), \quad (74)\\ R(j) &= j(j+1) + l(l+1) - s(s+1). \end{aligned}$$

Тогда эти формулы имеют вид:

1) $\Delta l = \pm 1$;

$$\begin{aligned} J_{-1} &= G_j A^{j,\,l}_{j-1,\,l-1} = C\frac{P(j)\,P(j-1)}{4jl},\\ J_0 &= G_j A^{j,\,l}_{j,\,l-1} = C\frac{2j+1}{4j(j+1)\,l}\,P(j)\,Q(j), \qquad (75_1)\\ J_{+1} &= G_{j-1} A^{j-1,\,l}_{j,\,l-1} = C\frac{Q(j)\,Q(j-1)}{4jl}; \end{aligned}$$

2) $\Delta l = 0$;

$$\begin{aligned} J_0 &= G_j A^{j,\,l}_{j,\,l} = C\frac{1}{4}\,\frac{2l+1}{l(l+1)}\,\frac{2j+1}{j(j+1)}\,R^2(j),\\ J_{\pm 1} &= G_j A^{j,\,l}_{j-1,\,l} = G_{j-1} A^{j-1,\,l}_{j,\,l} = C\frac{2l+1}{l+1}\,\frac{P(j)\,Q(j-1)}{4jl}. \end{aligned} \qquad (75_2)$$

Эти формулы симметричны относительно квантовых чисел начального и конечного состояний. Следует особо подчеркнуть, что эти формулы учитывают ограничение состояний неравенствами

$$|s-l| \leqslant j \leqslant s+l,$$

вследствие чего, например, при $\Delta l = \pm 1$, $A^{j,l}_{j,\,l-1}$ автоматически обращаются в нуль при $j = s + l$ (это значение j в более глубоких состояниях, характеризуемых квантовым числом $l - 1$, уже не встречается). Аналогичными свойствами на краю обладают и другие выражения. Для того чтобы получить возможность сравнивать также интенсивности зеемановских компонент различных линий мультиплета, необходимо подставить в формулы (70) значения $A^{j}_{j'}$ из выражений (75) и соответствующие веса $G_j = 2j + 1$. Правила сумм (73) для выражений (74), (75) выполняются точно. Что касается сравнения с опытом, то мы отсылаем читателя к цитированным работам [153].

---

[153] См. по этому поводу также измерения, изложенные в работе: *R. Frerichs*. Z. Phys., 1925, **31**, 305.



В. ПАУЛИ

(Копенгаген, 1929)

Общие формулы для интенсивностей зеемановских компонент в эффекте Пашена — Бака получить не удается; однако Крониг [154] указал на то, что правило сумм, вероятно, существует и в этом случае. Это правило можно рассматривать как объединение двух правил (67) и (73). Оно утверждает, что сумма всех зеемановских компонент, исходящих из некоторого терма в эффекте Зеемана, для мультиплета в целом (не только для отдельной линии мультиплета) для всех этих уровней одна и та же (и независима от напряженности поля). Аналогичное правило справедливо для переходов, конечным состоянием которых является некоторый зеемановский уровень:

$$\sum_{\substack{j'=j+1,\, j,\, j-1 \\ m'=m+1,\, m,\, m-1}} A_{m',\, j',\, l'}^{m,\, j,\, l} = A_{l'}^{l}, \qquad \sum_{\substack{j=j'+1,\, j',\, j'-1 \\ m=m'+1,\, m',\, m'-1}} A_{m',\, j',\, l'}^{m,\, j,\, l} = \overline{A_{l'}^{l}}. \tag{76}$$

Аналогично, и при эффекте Пашена — Бака весь рассматриваемый мультиплет в целом должен оставаться неполяризованным:

$$\sum_{m,\, j,\, j'} A_{m+1,\, j',\, l'}^{m,\, j,\, l} = \sum_{m,\, j,\, j'} A_{m-1,\, j',\, l'}^{m,\, j,\, l} = \sum_{m,\, j,\, j'} A_{m,\, j',\, l'}^{m,\, j,\, l}. \tag{77}$$

Очевидно, в случае слабых полей правила (76) и (77) являются следствиями правил (67), (69) и (73). Однако в средних и сильных полях последние правила перестают действовать, тогда как первые, предположительно, остаются в силе.

Такую же точку зрения, как в отношении эффекта Пашена — Бака, Крониг [155] высказал в дальнейшем по вопросу об интенсивностях интеркомбинационных линий, появляющихся при отклонении мультиплета от «нормальности». Тогда правила сумм (73) действительны только для общей суммы интенсивностей всех переходов, совершаемых из начального уровня s, k, l, j в конечные состояния с определенным значением числа k' для оптического электрона при всех возможных значениях s', l', j'. В соответствии с этой точкой зрения при применении правил сумм (73) для щелочноземельных металлов следовало бы всегда учитывать и интеркомбинационные линии. Только в случае, когда простые термы расположены далеко от триплетных термов, интенсивностью интеркомбинационных линий по сравнению с интенсивностью комбинаций в пределах одной системы термов можно пренебречь. (О применении этих обобщенных правил сумм к более сложным спектрам см. § 46.)

§ 42. Влияние электрических полей на спектральные серии

В отличие от спектра водорода, в котором, отвлекаясь от релятивистской тонкой структуры, мы имеем дело с эффектом Штарка, линейным относительно напряженности поля, при воздействии внешнего однородного

---

[154] *R. Kronig*. Z. Phys., 1925, 31, 885.
[155] *R. Kronig*. Z. Phys., 1923, 33, 261.

электрического поля на спектральные серии других элементов [156] в общем случае возникает совершенно иная ситуация. Действительно, по теории возмущений изменение энергии атома в поле в первом приближении определяется средним по времени значением энергии возмущения

$$\Omega = eFz,$$

причем усреднение производится по невозмущенному движению. Но так как в случае водородоподобных спектров внешний электрон движется в центральном поле (по розеточным орбитам), то при усреднении невозмущенного движения по периоду вращения перигелия и периоду обращения электрона электрический центр орбиты совпадает с центром инерции атома и $\overline{\Omega}$ обращается в нуль. Поэтому в первом приближении не возникают вековые возмущения, пропорциональные напряженности поля F. Что же касается периодических и вековых возмущений высшего порядка, то в соответствии с общей теорией возмущений они определяются в основном величиной наименьшей частоты, появляющейся в Ω, т. е. в координате z вдоль поля. В общем случае такой частотой является частота вращения перигелия ω_k, однако могут быть и такие случаи, когда линейная комбинация ω_k и частоты обращения электрона ω_n вида $\tau_1\omega_n \pm \omega_k$ оказываются меньше ω_k. Особо следует подчеркнуть, что в фурье-представление для z не могут входить члены, содержащие только одну, определяющую сложную структуру, частоту прецессии орбиты ω_j без добавления ω_n или ω_k, так как для фиксированной плоскости орбиты усреднение z по частотам ω_n и ω_k дает нуль. Таким образом, вычисление возмущений орбиты можно понимать в смысле разложения в ряд по величине порядка $eFa/(\tau_1\omega_n + \omega_k)$, где a — размер орбиты. Но по принципу соответствия величине $\tau_1\omega_n$ отвечает скачок числа n на τ_1, а величине $\pm\omega_k$ — скачок k на ± 1, и вместо $\tau_1\omega_n \pm \omega_k$ можно ввести наименьшее расстояние ν_k рассматриваемого терма n_k от термов $n'_{k\pm 1}$. Для орбит первого рода это наименьшее расстояние достигается при том же главном квантовом числе соседнего терма (т. е. при $n' = n$, $\tau_1 = 0$), но для проникающих орбит может случиться, что ближе к рассматриваемому терму находится терм с другим главным квантовым числом. При полной водородоподобности спектра все ν_k обратились бы в нуль, так как энергия тогда зависела бы только от главного квантового числа; при больших главных квантовых числах, когда положение термов заметно приближается к водородоподобному, все ν_k становятся сравнительно малыми. Следовательно, если ν_k означает наименьшее расстояние соседних последовательностей термов с $k' = k \pm 1$ от исходного терма, то за меру влияния электрического поля на этот терм можно принять отношение $\Delta\nu/\nu_k$, причем $\Delta\nu \sim eFa/h$ — расщепление водородного терма с той же

---

[156] Общее рассмотрение влияния электрических полей на водородоподобные спектральные серии с точки зрения принципа соответствия произведено Бором в работах: *N. Bohr*. Q. d. L., Teil III и далее Proc. Phys. Soc. London, 1923, 275. (Русск. перев.: *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, стр. 380.— *Ред.*); Ann. Phys., 1923, 71, 228.

энергией, пропорциональное напряженности поля. Электрическое поле мы называем «слабым» по отношению к рассматриваемому терму n_k, если $\Delta\nu/\nu_k \ll 1$, и «сильным», если $\Delta\nu/\nu_k \gg 1$. Эта терминология аналогична той, которую мы применяли для магнитных полей, и нужно только учитывать, что вместо сложной структуры сравнение здесь производится со структурой спектральных серий.

Рассмотрим сначала случай слабых полей. Эти поля производят двоякое действие. Во-первых, нарушается равномерность вращения перигелия. Под влиянием поля в каждой координате возникают новые колебания с амплитудами, пропорциональными напряженности поля, и с частотами, равными суммам и разностям частот, содержащихся в фурье-представлении этой координаты и в энергии возмущения Ω, т. е. в z, при невозмущенном движении. Таким образом, возникают частоты

$$\tau\omega_n \pm 0\omega_k \pm \varepsilon\omega_j, \quad \tau\omega_n \pm 2\omega_k \pm \varepsilon\omega_j \quad (\varepsilon = 0, \ \pm 1, \ \pm 2).$$

По принципу соответствия эти частоты отвечают появляющимся в поле новым спектральным сериям, в которых квантовое число k изменяется на 0 или ± 2, например комбинациям двух p-термов и комбинациям s- и d-термов. Эти новые спектральные серии могут содержать также компоненты сложной структуры, отвечающие изменениям j больше чем на 1, тогда как в спектральных сериях, существующих уже в отсутствие электрического поля и удовлетворяющих правилу отбора $\Delta k = \pm 1$, электрическое поле в первом приближении не порождает новых компонент сложной структуры, не подчиняющихся правилу отбора $\Delta j = 0, \ \pm 1$. Такие комбинационные серии в электрическом поле наблюдали Штарк и Зиберт [157], Найквист [158], далее Такамине и Фукуда [159], а также Хансен, Такамине и Вернер [160].

Во-вторых, теория предсказывает в случае слабых полей пропорциональное квадрату напряженности поля смещение каждой линии порядка $(\Delta\nu/\nu_k)^2$ и того же порядка расщепление линии на поляризованные компоненты. Этот квадратичный эффект Штарка возникает вследствие того, что внешнее поле индуцирует в атоме дипольный момент (электрическая поляризуемость). Поскольку этот момент в общем случае зависит от ориентации атома относительно поля, на атом в поле действует вращающий момент, который вызывает прецессию момента атома вокруг направления поля с частотой, пропорциональной F^2. По принципу соответствия именно этой прецессии отвечает расщепление линии на поляризованные компоненты и установление разрешенных квантовой теорией ориентаций атома в поле, описываемых квантовым числом m составляющей момента импульса, параллельной полю. Это квантовое число здесь также удовлетворяет правилу отбора и поляризации (40), и из соображений термодинамической устойчи-

---

[157] *J. Stark*. Ann. Phys., 1918, 56, 580; *G. Siebert*. Ann. Phys., 1918, 56, 589.
[158] *H. Nyquist*. Phys. Rev., 1917, **10**, 226.
[159] *T. Takamine, M. Fukuda*. Japan J. Phys., 1923, **2**, 111; *P. D. Foote, T. Takamine, R. L. Chenault*. Phys. Rev., 1925, **26**, 165.
[160] *H. M. Hansen, T. Takamine, S. Werner*. Phys. Mitt. dän. Ges. Wiss., 1925, **5**, N 3.

вости число m в электрическом поле для каждого терма невозмущенного атома должно принимать точно такие же значения, как в магнитном поле. Однако отличие от случая магнитного поля, о котором было также сказано в § 11, состоит в том, что в любом (однородном или неоднородном) электрическом поле энергия атома в поле для противоположных ориентаций его импульса строго одинакова. Действительно, если мы заменим скорости всех электронов на противоположные, то в электрическом поле энергия и силы останутся прежними (в отличие от магнитного поля, где сила Лоренца изменяет знак вместе со скоростью). Поэтому в аксиально-симметричных электрических полях энергия для значений ориентационного квантового числа $+m$ и $-m$ одинакова. В соответствии с правилом отбора для m это приводит к тому, что поляризация σ-компонент в свете, испускаемом многими атомами, остается неопределенной, так как право- и левополяризованные по кругу компоненты в электрическом поле всегда обладают одинаковой частотой.

Однако, отвлекаясь от этого различия, представляется естественным предполагать, что различные поляризованные компоненты, на которые расщепляются линии, существующие в отсутствие поля и удовлетворяющие правилам отбора для k и j, при эффекте Штарка в «слабых» полях подчиняются *таким же правилам интенсивностей, как и соответствующие зеемановские компоненты* [формулы (70)]. Дело в том, что в эти правила не входят величины, характерные специально для эффекта Зеемана, как, например, факторы расщепления g, и эти правила просто служат квантовым выражением для тех свойств атома, которые в классической модели проявляются как равномерная прецессия атома вокруг оси симметрии внешнего поля.

Получить более или менее полное разрешение поляризованных компонент в эффекте Штарка для водородоподобных спектров до сих пор удалось, по-видимому, только для D-линий натрия, для которых обстоятельные исследования эффекта Штарка выполнены Ладенбургом и Копферманом[161]. Здесь s-терм, так же как и $p_{1/2}$-терм, не расщепляется в электрическом поле, поскольку m может принимать только два значения $\pm\,^1/_2$. Напротив, терм $p_{3/2}$ распадается на два терма: $m = \pm ^1/_2$ и $m = \pm\,^3/_2$. Поэтому линия D_1 $(sp_{1/2})$ не поляризована и не расщеплена, а линия D_2 расщепляется на σ-компоненту, соответствующую переходу $m = \pm\,^3/_2 \to \to \pm\,^1/_2$, и неполяризованную компоненту, соответствующую переходам $m = +^1/_2 \to \pm ^1/_2$ (π) и $m = \pm\,^1/_2 \to \pm\,^1/_2$ (σ), частоты которых совпадают. Такая картина расщепления действительно подтверждается наблюдениями. Количественная проверка правил интенсивности оказалась пока невозможной.

Для получения количественных теоретических результатов относительно смещения линий и расщепления в «слабых» электрических полях необходимо развить более точные представления о модели атома с центральными силами. Такие вычисления на основе теории возмущений впервые

---

[161] *R. Ladenburg, H. Kopfermann.* Z. Phys., 1924, 28, 51; Berlin. Ber., 1925, S. 424.

были произведены Беккером[162] и недавно Томасом[163], дополнившим соображения Беккера учетом сложной структуры и идеями Бора о проникающих орбитах. Согласие теории с опытом получается в той мере, в какой и следует ожидать, учитывая приближенный характер принятых за основу предположений о модели центральных сил. В этой связи следует особенно указать на соотношение между величиной расщепления в эффекте Штарка и значениями вероятностей перехода, которое было получено в основном уже Томасом. Для его справедливости должно выполняться не только условие, позволяющее пренебрегать величинами высших порядков («слабое» поле), но и условие, чтобы смещение линий и расщепление в эффекте Штарка были малыми по сравнению с мультиплетным расщеплением. Такое соотношение получается просто путем экстраполяции дисперсионной формулы Ладенбурга — Крамерса на случай, когда частота падающего излучения стремится к нулю; это соотношение имеет следующий вид [ср. уравнение (124′) § 16]:

$$\Delta E_{P(n,\,k,\,j,\,m)} = -\frac{1}{4}\left[\sum_{Q(n',\,k\pm1,\,j',\,m)(E_Q>E_P)} \frac{3c^3}{(2\pi\nu_{PQ})^4} A_P^Q - \sum_{R(n',\,k\pm1,\,j',\,m)(E_R<E_P)} \frac{3c^3}{(2\pi\nu_{PR})^4} A_R^P\right] \ldots \qquad (78)$$

Здесь первая сумма относится к процессам поглощения в состоянии P, вторая сумма — к процессам излучения из состояния P. Состояния P, Q, R при этом должны быть уже проквантованными по направлениям, и следует учитывать только такие переходы PQ и PR, при которых возникают π-компоненты, так что состояния P, Q, R имеют одно и то же значение m. Зависимость вероятностей спонтанных переходов A_P^Q и A_R^P от квантовых чисел (j, j') и m можно взять из правил § 41. Однако для того, чтобы можно было действительно вычислять по указанным формулам расщепления в эффекте Штарка, необходимо задать относительные интенсивности различных линий серии в невозмущенном спектре, которые нам сегодня еще неизвестны.

С помощью формулы Крамерса — Гейзенберга для некогерентно рассеянного излучения в предельном случае исчезающей частоты падающего излучения [уравнение (130′) § 16] можно вывести формулы для интенсивности упоминавшихся ранее новых комбинационных линий, появляющихся в поле[164]. В частности, рассмотрение компонент сложной структуры комбинаций двух триплетных p-термов спектра ртути, вызванных полем, а также поляризованных линий, на которые эти компоненты расщепляются в поле, во многих отношениях привело к удовлетворительному согласию с упомянутыми выше наблюдениями Хансена, Такамине и Вернера.

---

[162] *R. Becker*. Z. Phys., 1922, 9, 332.
[163] *W. Thomas*. Z. Phys., 1925, 34, 586.
[164] *W. Pauli*. Mat.-Phys. Mitt. dän. Ges. Wiss., 1925, 7, N 3.

Рассмотрим тепер случай, когда электрическое поле не является «слабым», т. е. когда расщепление в эффекте Штарка становится сравнимым с расстоянием между теми термами, для которых значения k различаются на единицу. Этот случай реализуется, в частности, при больших главных квантовых числах для орбит первого рода. Тогда, во-первых, появляются новые линии, соответствующие изменениям k больше чем на 1 или 2, причем при комбинировании терма с бо́льшим главным квантовым числом и терма с меньшим главным квантовым числом, слабо подверженного влиянию поля, эти линии лежат сравнительно близко к линии, излучаемой в отсутствие поля. Так возникают, например, линии при комбинации $2p$ — —nd, а при больших n в сильных полях—также близко расположенные комбинации $2p - np$, $2p - nf$, $2p - ng$, $2p - nh$, . . . Во вторых, происходит изменение картины расщепления, в результате чего расщепление термов np, nd, . . . в предельном случае «сильных» полей (с точностью до постоянных членов, равных по порядку величины расстояниям между невозмущенными термами np, nd, . . .) становится водородоподобным и линейным относительно напряженности поля. Это электрическое превращение аналогично тому, которое в атоме водорода дает переход от релятивистской тонкой структуры к обыкновенному эффекту Штарка (§ 23); однако здесь сложная структура влечет за собой еще большее усложнение превращения. Наблюдения Штарка [165], Чулановского [166] и особенно упомянутые выше обстоятельные исследования Такамине, а также Хансена, Такамине и Вернера в случае «сильных» полей, с одной стороны, подтверждают изображенную выше теоретическую картину, но, с другой стороны, содержат также множество деталей, требующих еще количественного объяснения.

Согласно точке зрения, которой мы здесь придерживаемся, для появления расщепления типа, характерного для «сильных» электрических полей, например в случае терма np, совершенно необязательно, чтобы соответствующие близкие d-, f-термы, эффективные квантовые числа которых мало отличаются от таких же чисел p-терма, обладали теми же главными квантовыми числами, что и p-терм. Если p-терм соответствует проникающей орбите, то может случиться, что энергия ближайших d-термов будет на некоторое число τ единиц меньше. По принципу соответствия этой энергии отвечает малая разность частот $\tau\omega_n - \omega_k$ для p-терма, и, согласно модели, это привело бы к расщеплениям в эффекте Штарка такого же порядка, как в случае малой ω_k. Поэтому мы не считаем, что из наблюдений Хансена, Такамине и Вернера, свидетельствующих о водородоподобном характере эффекта Штарка в триплетных термах np ртути с большими главными квантовыми числами, можно сделать вывод о совпадении этих главных квантовых чисел с аналогичными числами близких p-термов водорода (и d-, l-...-термов) (см. по этому поводу § 32).

[165] *J. Stark*. Elektr. Spektralanalyse. Leipzig, 1914.
[166] *В. Чулановский*. Z. Phys., 1923, 16, 300.

§ 43. Неоднородный эффект Штарка

До сих пор мы рассматривали только случай *однородного* электрического поля. В электрических разрядах часто встречаются неоднородные электрические поля, создаваемые ионизированными атомами; такие поля вызывают в соседних атомах нарушение правил отбора [167] для k или j, характер которого иногда оказывается иным, чем в случае однородных электрических полей. Например, в спектре ртути [168] под действием таких полей появляются также линии Sp_0 и Sp_2. Интересный случай появления комбинаций $1s$ — nd в линиях поглощения паров калия, когда не играют роли ни электрический разряд, ни ионизированные соседние атомы, установил С. Дейта [169]. Эти линии поглощения появляются только при сравнительно высоких давлениях и при таких условиях, когда одновременно имеются также полосы, т. е. происходит образование молекул. Это обстоятельство позволяет предполагать, что здесь нарушение правила отбора для k вызвано силами взаимодействия между нейтральными атомами (эффект давления). Было бы интересно проверить, зависит ли в этом случае от давления отношение интенсивностей линий поглощения $1s$ — nd к интенсивностям обычных линий поглощения.

Изменения уровней энергии в неоднородных электрических полях, пропорциональные пространственным производным напряженности электрического поля, были вычислены Штерном [170] на основании вековых возмущений, вызываемых такими полями согласно классической механике. Для рассмотрения этого случая положим, что электростатический потенциал Φ внешнего поля выражается квадратичной формой из пространственных координат, отсчитываемых от ядра как начала координат. После этого мы ориентируем систему координат так, чтобы ее оси совпадали с «главными осями» поля и потенциал Φ содержал только квадраты координат:

$$\Phi = \frac{1}{2}(a_1x^2 + a_2y^2 + a_3z^2). \tag{79}$$

Напряженность поля равна градиенту Φ с отрицательным знаком:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi.$$

Исключая из Φ члены, линейные по координатам, мы тем самым учитываем, что в центре тяжести атома напряженность поля $\mathfrak{E}$ должна обращаться в нуль. Величины a_1, a_2, a_3 равны значениям производных в центре тяжести атома:

$$a_1 = -\frac{\partial\mathfrak{E}_x}{\partial x}, \quad a_2 = -\frac{\partial\mathfrak{E}_y}{\partial y}, \quad a_3 = -\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial z}.$$

В силу условия

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$$

---

[167] *P. D. Foote, W. F. Meggers, F. L. Mohler.* Astrophys. J., 1922, 55, 145.

[168] *N. M. Hansen, T. Takamine, S. Werner.* Phys. Mitt. dän. Ges. Wiss., 1923, 5, N 3; *T. Takamine, M. Fukuda.* Phys. Rev., 1925, 25, 23.

[169] *S. Data.* Proc. Roy. Soc. London, 1922, A101, 539.

[170] *O. Stern.* Phys. Z., 1922, 23, 476.

коэффициенты a_1, a_2, a_3 должны удовлетворять соотношению

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0. \tag{80}$$

Энергия возмущения, очевидно, имеет вид

$$\Omega = -\sum_k e\Phi_k, \tag{81}$$

где суммирование производится по всем электронам, обозначенным индексом k.

Рассмотрим теперь «слабые» неоднородные электрические поля, в которых прецессия плоскости орбиты внешнего электрона, соответствующая сложной структуре, заметно еще не искажается. Тогда энергию возмущения Ω можно усреднить по этой прецессии и тем более — по всем более коротким периодам движения электрона. Получаемое среднее значение Ω определяется квадрупольными моментами $\sum ex^2$, $\sum ey^2$, $\sum ez^2$ по главным осям внешнего поля:

$$\Omega = \frac{1}{2}\left(a_1\overline{\sum ex^2} + a_2\overline{\sum ey^2} + a_3\overline{\sum ez^2}\right). \tag{81'}$$

Но эти моменты можно свести к квадрупольным моментам относительно главных электрических осей атома:

$$Q_1 = Q_2 = \overline{\sum e\xi^2} = \overline{\sum e\eta^2}, \qquad Q_3 = \overline{\sum e\zeta^2}. \tag{82}$$

Из этих осей ось ζ совпадает с направлением полного момента импульса атома (осью j), тогда как положение осей ξ и η в плоскости, перпендикулярной оси j, остается произвольным вследствие того, что относительно этой оси атом в среднем по времени является симметричным. Вводя теперь углы (ξ, x), (η, x), (ζ, x), ... и учитывая, что

$$x = \xi\cos(\xi, x) + \eta\cos(\eta, x) + \zeta\cos(\zeta, x),$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$\overline{\xi\eta} = \overline{\xi\zeta} = \overline{\eta\zeta} = 0, \qquad Q_1 = Q_2, \qquad \cos^2(\xi, x) + \cos^2(\eta, x) + \cos^2(\zeta, x) = 1,$$

находим

$$\overline{\sum ex^2} = Q_1[\cos^2(\xi, x) + \cos^2(\eta, x)] + Q_3\cos^2(\zeta, x) =$$
$$= Q_1[1 - \cos^2(\zeta, x)] + Q_3\cos^2(\zeta, x) = (Q_3 - Q_1)\cos^2(\zeta, x) + Q_1.$$

Аналогичные выражения получаются для $\overline{\sum ey^2}$, $\overline{\sum ez^2}$. Подставляя в выражение (81′) и учитывая условие (80), наконец, имеем

$$\overline{\Omega} = -\frac{1}{2}(Q_3 - Q_1)\left[a_1\cos^2(\zeta, x) + a_2\cos^2(\zeta, y) + a_3\cos^2(\zeta, z)\right]. \tag{83}$$

Следует кратко остановиться на двух общих свойствах функции Ω: 1. Среднее значение Ω по всем возможным ориентациям атома (оси ζ) относительно поля (системы координат x, y, z) равно нулю [вследствие условия (80)]. 2. Для двух взаимно противоположных ориентаций атома (получае-

мых заменой ζ на $-\zeta$) функция Ω имеет одинаковые значения согласно установленному ранее. Тогда «слабое» неоднородное поле будет вызывать такое вековое возмущение, что вектор полного момента j будет сохранять свою величину, двигаясь в пространстве так, чтобы энергия возмущения (83) оставалась постоянной.

Мы не будем производить здесь вычисления квадрупольных моментов Q_1 и Q_2 по зависимости размеров орбиты от ее формы и от положения плоскости орбиты внешнего электрона относительно полного момента импульса (т. е. от квантовых чисел k и j). С этими вычислениями можно познакомиться в работе Штерна. Мы рассмотрим теперь частный случай неоднородного аксиально-симметричного поля, отличающийся условием $a_1 = a_2$, т. е. согласно (80)

$$a_1 = a_2 = -\frac{1}{2} a_3. \tag{84}$$

Тогда в соответствии с выражением (83) имеем

$$\overline{\Omega} = -\frac{1}{4}(Q_3 - Q_1)\, a_3 (3\cos^2\Theta - 1), \tag{85}$$

где Θ, как и прежде, означает угол (ζ, z). Этот угол в рассматриваемом поле является постоянным, вековое возмущение заключается здесь просто в равномерной прецессии вокруг оси поля (оси z) и квантовое условие, как и в ранее рассмотренных однородных аксиально-симметричных полях, будет

$$\cos\Theta = \frac{m}{j}.$$

Соответственно этому мы можем переписать выражение (85) в виде

$$\Omega = -\frac{1}{4}\frac{(Q_3 - Q_1)}{j^2} a_3 (3m^2 - j^2). \tag{86}$$

Множитель $(Q_3 - Q_1)/j^2$ зависит от n, k и j, но не зависит от m.

Из теории следует, что при увеличении неоднородности поля (в противоположность однородному электрическому полю) будет происходить превращение сложной структуры, совершенно аналогичное эффекту Пашена — Бака. При этом должны появляться новые компоненты сложной структуры, для которых правило отбора для j нарушается, и если расщепление в поле становится большим по сравнению со сложной структурой (дублетами, триплетами и т. д.), то в каждом случае необходимо учитывать только положение орбиты внешнего электрона по отношению к полю, характеризуемой вектором момента импульса, обозначавшимся l. В самом деле, вследствие того что в этом случае размеры атомного остатка малы, его влиянием можно, конечно, пренебрегать, даже если мы хотели бы интерпретировать вектор момента импульса s как свойство атомного остатка. В этом предельном случае «сильных» неоднородных полей, также рассмотренном Штерном, мы получаем поэтому (так как Q_3 здесь

обращается в нуль)

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{4} a_3 Q (3m_l^2 - l^2), \tag{87}$$

где Q означает зависящую только от n и k постоянную, по размерности и порядку величины совпадающую с электрическим квадрупольным моментом.

Вычисленный эффект в общем случае слишком мал для спектроскопического наблюдения, но все же не исключено, что его можно обнаружить для термов с большим главным квантовым числом, где размеры орбит, а значит, и квадрупольные моменты велики. Кроме того, как указал Штерн, существует возможность обнаружить вычисленное изменение энергии атома $\overline{\Omega}$ в неоднородном поле с помощью опытов по отклонению молекулярных пучков. Действительно, если величина $a_3 = -\partial \mathfrak{E} z/\partial z$ и с нею $\overline{\Omega}$ зависят от положения, то на атом как целое действует сила — grad $\overline{\Omega}$.

Экспериментальное исследование такого неоднородного эффекта Штарка имело бы большое принципиальное значение. Дело в том, что при ближайшем рассмотрении следует ожидать отклонений от формул (86) и (87) для уровней энергии при неоднородном эффекте Штарка, выведенных из классической механики. Действительно, общее свойство классической энергии, заключающееся в том, что среднее значение ее $\overline{\Omega}$, взятое по всем возможным пространственным ориентациям атома, обращается в нуль, позволяет нам предполагать, что и квантовотеоретическое значение $\overline{\Omega}$ при усреднении по всем разрешенным квантовой теорией ориентациям атома тоже обратится в нуль. Мы снова рассмотрим теперь случай *аксиально-симметричного* неоднородного поля. Поскольку в формуле (86) число m пробегает значения от $-j$ до $+j$ и потому квантовотеоретическое среднее значение m^2 (как для полуцелых, так и для целых j) равно

$$\overline{m^2} = \frac{1}{2j+1} \sum_{m=-j}^{+j} m^2 = \frac{1}{3} j (j+1)$$

и поскольку функция $\overline{\Omega}$ вследствие равноправности $-m$ и $+m$ должна быть во всяком случае квадратичной по m, то на основании этого следует ожидать, что для энергии при неоднородном эффекте Штарка в слабых полях вместо (86) будет справедливо выражение

$$\overline{\Omega} = -\frac{1}{4} F(n, k, j) a_3 [3m^2 - j(j+1)]. \tag{86'}$$

Аналогично, в случае сильного неоднородного поля, где число m_l пробегает значения от $-l$ до $+l$, имеем

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{4} Q(n, k)[3m_l^2 - l(l+1)]. \tag{87'}$$

В случае s-терма щелочных металлов, когда вследствие равноправности $m = -{}^1/_2$ и $m = +{}^1/_2$ в неоднородном электрическом поле имеется только

одно-единственное значение энергии, величина $\overline{\Omega}$ в соответствии с выражениями (86') [$m = \pm ^1/_2$, $j = ^1/_2$] и (87') [$m_l = 0$, $l = 0$] обращается в нуль.

Так как использованные выше общие свойства функции Ω остаются справедливыми и тогда, когда внешнее неоднородное поле перестает быть аксиально-симметричным и соотношение (84) становится уже неприменимым, то следует ожидать, что и в этих более общих неоднородных полях s-терм щелочных металлов не изменяет своей энергии в поле. Таким образом, соответствующее отклонение пучков атомов Ag в неоднородном электрическом поле должно было бы отсутствовать. Аналогично, не должно было бы происходить изменения энергии нормального состояния атома водорода, так что уже для атома H следовало бы предполагать, что классическая механика непригодна для описания действия неоднородного электрического поля.

Выражения (86') и (87') можно обосновать еще и с другой точки зрения. Рассматривая эффект Штарка в однородном электрическом поле, мы уже видели, что существуют соотношения, связывающие изменение энергии атома в поле с вероятностями перехода для компонент линий. Выражение (81') в аксиально-симметричном случае в силу (84) можно написать в виде

$$\Omega = \frac{1}{2} a_3 \left[\frac{1}{2} \left(\sum ex^2 + \sum ey^2 \right) - \sum ez^2 \right].$$

Теперь естественно предположить, что с точностью до коэффициентов пропорциональности величину $\frac{1}{2}\left(\sum ex^2 + \sum ey^2\right)$ можно заменить полусуммой вероятностей перехода для σ-компонент при излучении и поглощении на данном уровне энергии, характеризуемом числами n, k, j, m, а сумму $\sum ez^2$ — такой же суммой для π-компонент, соответствующих этому уровню. Учитывая затем правила интенсивности (70) для этих компонент линий, мы снова приходим к формуле (86') для энергии в слабых полях. Соответствующие рассуждения можно провести также и для случая сильных полей.

Было бы желательно проверить эти выводы теории экспериментально.

§ 44. Спектры щелочноземельных металлов с точки зрения принципа заполнения. Соотношения между простой и триплетной системами

После того как в § 36—41 мы рассмотрели закономерности отдельных систем мультиплетов и эффекта Зеемана для них, мы переходим теперь к законам, определяющим появление мультиплетов различного типа в спектре атома и общую структуру спектра. При этом будем исходить из случая щелочных и щелочноземельных металлов, а затем обобщим результаты на более сложные атомы.

Примем сначала релятивистскую интерпретацию сложной структуры. В этом случае для щелочных металлов (ср. § 35) мы сопоставляли валентному электрону, кроме главного квантового числа n, еще два побочных квантовых числа k_1 и k_2, причем число k_1 определяет энергию центральных сил, действующих между атомным остатком и внешним электроном, и удовлетворяет правилу отбора $\Delta k_1 = \pm 1$, а второе квантовое число k_2, для которого справедливо правило отбора $\Delta k_2 = 0, \pm 1$, определяет величину релятивистской поправки и тем самым обусловливает дублетную структуру для разности термов. Во внешних полях добавляется еще квантовое число момента импульса m, параллельного полю, а в сильных полях при заданных n, k_1 и m целесообразно вместо k_2 применять число $\overline{m}$, указывающее магнитную энергию терма Пашена — Бака, измеренную в магнетонах.

Исходя из этой релятивистской интерпретации сложной структуры щелочных металлов, естественно ввести для более сложных атомов следующее обобщение, которое мы сформулируем сначала для случая щелочноземельных металлов, т. е. для двух валентных электронов. Каждый из этих электронов при определенном терме спектра щелочноземельных металлов будет характеризоваться квантовыми числами n_{k_1, k_2}. Далее, составляющая полного момента импульса атома m параллельна полю и так же, как и компонента магнитного момента $\overline{m}$, в сильных полях складывается из независимых слагаемых, вносимых отдельными электронами.

Покажем теперь, что этим способом мы действительно получаем структуру спектра щелочноземельных металлов, соответствующую простой триплетной структуре в отношении как значений j и m, так и термов Пашена — Бака. В этом случае мы должны предполагать, что первый валентный электрон находится в состоянии с $k_1 = k_2 = 1$ (s-терм), и в сильных полях это дает следующий вклад в m и $\overline{m}$:

$$m^{(1)} = +\frac{1}{2}, \quad \overline{m}^{(1)} = +1 \quad \text{или} \quad m^{(1)} = -\frac{1}{2}, \quad \overline{m}^{(1)} = -1.$$

Этот вклад мы должны суммировать всеми возможными способами с вкладами второго электрона, также взятыми из спектров щелочных металлов и приведенными в табл. 9. Если второй электрон находится в s-терме ($k_1 = k_2 = 1$), то для всего атома получаем значения:

$$\text{для } m: \ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0, \quad -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, \quad -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1;$$

$$\text{для } \overline{m}: \ 1 + 1 = 2, \quad 1 - 1 = 0, \quad -1 + 1 = 0, \quad -1 - 1 = -2,$$

т. е. совокупность $m = -1, 0, 1$ и вдвое больших значений $\overline{m}$, а также еще терм $m = \overline{m} = 0$. Это точно соответствует совокупности триплетного s-терма и синглетного S-терма для щелочноземельных металлов. Совершенно так же при независимом сложении вкладов s-терма щелочных ме-

таллов (первый валентный электрон) и двух p-термов щелочных металлов (второй валентный электрон) получается совокупность, состоящая из триплетных p-термов (табл. 10) и синглетного P-терма ($m = \bar{m}$: —1, 0, 1) вместе взятых. Аналогичная ситуация для щелочноземельных металлов наблюдается вообще при любом k_1.

Дополнительно следует заметить, что целые значения m (а значит, и j) в случае щелочноземельных металлов получаются просто потому, что мы имеем дело с двумя валентными электронами, каждый из которых дает полуцелый вклад в m. Рассмотрим еще баланс весов при взаимной связи двух валентных электронов. При заданном числе k_1 второй электрон имеет во внешнем поле всего $2\ (2k_1 - 1)$ возможных состояний. Кроме того, первый валентный электрон имеет два возможных состояния. В целом число состояний равно произведению этих двух чисел, т. е. $4 \cdot (2k_1 - 1)$. И действительно, триплетная система имеет $3 \cdot (2k_1 - 1)$, синглетная $1 \cdot (2k_1 - 1)$ состояний, так что в общем случае всего получается как раз $4 \cdot (2k_1 - 1)$ состояний [171].

Хотя эта формулировка принципа заполнения (утверждающего неизменность квантовых чисел, ср. стр. 236), основанная на релятивистской интерпретации сложной структуры, и обладает определенными преимуществами, она тем не менее все же нуждается в некоторых дополнениях. Дело не только в том, что релятивистская интерпретация не в состоянии объяснить правило отбора $\Delta k_2 = 0, \pm 1$ и уточняющие его правила интенсивностей, но и в том, что она приводит к трудностям при попытке объяснить случаи раздельного появления синглетной и триплетной систем в спектрах щелочноземельных металлов. Действительно, комбинируя термы, соответствующие отдельной дублетной компоненте внешнего электрона, с s-термом внутреннего электрона, мы получаем множество значений m, отвечающих *двум* значениям j. Например, при комбинировании s- и $p_{1/2}$-термов щелочных металлов имеем значения $m = -1, 0, 0, 1$, соответствующие терму с $j = 0$ и терму с $j = 1$ (ибо j определяется как верхняя грань различных последовательностей m); аналогично, при комбинировании s- и $p_{3/2}$-термов щелочных металлов получаются значения $m = -2, -1, 0, 0, 1, 1, 2$, которые в отсутствие внешнего магнитного поля соответствуют $j = 2$ и $j = 1$. Поэтому в согласии с чисто релятивистской интерпретацией сложной структуры следовало бы ожидать, что термы щелочноземельных металлов, принадлежащие определенному значению k_1, будут группироваться в две пары, из которых для одной пары значения j равны $k_1 - 2$ и $k_1 - 1$, а для второй пары — $j = k_1 - 1$ и k_1. Кроме того, термы

---

[171] С несколько иной точки зрения баланс весов при связывании более чем одного электрона был рассмотрен Бором (*N. Bohr*. Ann. Phys., 1923, **71**, 228, особенно стр. 276 и 279). Бор исходит там именно из представления о том, что в атомах щелочных металлов существуют различные положения атомного остатка, обусловливающие дублетную структуру, тогда как мы усматриваем здесь немеханическое «принуждение» в том, что внешнему электрону соответствует $2 \cdot (2k - 1)$ состояний вместо $2k_1 + 1$ состояний, как это должно было быть для центральной орбиты во внешнем поле.

первой пары должны были бы иметь общую релятивистскую поправку, определяемую числом $k_2 = k_1 - 1$, а для термов второй пары эта поправка определялась бы числом $k_2 = k_1$; таким образом, обе пары должны были бы составлять вместе релятивистский дублет, а расстояние между термами одной пары должно было бы определяться различием во взаимной ориентации орбит обоих валентных электронов и вытекающим отсюда различием в энергии их электрического взаимодействия. Такую группировку термов для щелочноземельных металлов мы будем сокращенно называть «группировкой $(2 + 2)$».

Обычная для спектров щелочноземельных металлов группировка термов в виде синглетной ($j = k_1 - 1$) и триплетной ($j = k_1 - 2$, $k_1 - 1$, k_1) систем, которую мы будем называть «группировкой $(1 + 3)$», противоречит чисто релятивистской интерпретации сложной структуры. В этой группировке расстояние между двумя системами термов велико по сравнению с триплетным расщеплением, и, кроме того, по данным Милликена и Боуэна, абсолютная величина триплетного расщепления определяется релятивистскими формулами (§ 35), тогда как относительные расстояния между компонентами триплета описываются правилом интервалов Ланде (§ 39). Хотя зависимость расстояния между простой и триплетной системами от порядкового числа еще и не обнаружена на опыте, однако естественно предполагать, что это расстояние обусловлено зависимостью энергии взаимодействия двух валентных электронов от ориентации их орбит и потому должно проявлять свойства, присущие расстоянию между компонентами экранировочного дублета.

Однако следует подчеркнуть, что, вероятно, существуют и такие случаи, в которых реализуется «группировка $2 + 2$». Рассмотрим, например, случай, когда в атоме щелочного металла валентный электрон находится в нормальном состоянии (s-терм), но из его L-оболочки удален 2_2-электрон. Тогда оставшиеся электроны L-оболочки ведут себя в точности так же, как один 2_2-электрон, и образуют релятивистский дублет такой же величины, какая известна из рентгеновских спектров. Но если учесть также присутствие валентного электрона с $k_1 = 1$, то мы будем иметь дело с конфигурацией типа щелочноземельных металлов (один электрон в S-состоянии, второй электрон — в другом состоянии, в данном случае — в p-состоянии; подобная конфигурация соответствует четырем s-термам неона, ср. § 46). Однако о группировке $(1 + 3)$ здесь, очевидно, не может быть речи, а следует скорее предполагать, что внешний электрон создает лишь тонкую структуру этого рентгеновского уровня, расщепляя этот уровень еще на два с расстоянием между ними такого же порядка, как между оптическими уровнями энергии. Таким образом, в этом случае мы имеем дело именно с группировкой $(2 + 2)$.

Для установления непрерывного перехода к случаю группировки $(1+3)$ рассмотрим эту же электронную конфигурацию типа щелочноземельных металлов (заполненная оболочка + два внешних электрона) при возрастании атомного номера (возрастании степени ионизации атома при сохранении числа электронов). Здесь мы приходим к следующим представлени-

ям. Сначала расстояние синглетного терма $\delta\nu$ от «центра тяжести» триплета возрастает вместе с атомным номером Z приблизительно линейно (экранировочный дублет), тогда как триплетное расщепление (релятивистское) $\Delta\nu$ возрастает пропорционально Z^4. Поэтому при возрастании Z должен наступить в конце концов такой момент, когда $\Delta\nu$ и $\delta\nu$ становятся величинами одного порядка. Здесь должна происходить перестройка группировки $(1+3)$ в группировку $(2+2)$ для больших Z, и следует ожидать, что эта перестройка будет проявлять далеко идущую аналогию с эффектом Пашена — Бака в том отношении, что здесь тоже существуют правила сумм для значений энергии и интенсивностей линий. Например, следует предполагать, что в этой перестройке участвуют только оба терма с одинаковым j — средний триплетный терм и синглетный терм, и притом таким образом, что сумма их энергий сохраняет плавную зависимость и в ходе этой перестройки.

Второе следствие из этих представлений касается объяснения интеркомбинационных линий при переходах между простой и триплетной системами. Именно, мы должны полагать, что при «идеальной» группировке $(1+3)$ таких интеркомбинационных линий просто не бывает и что их появление обусловливается уже начинающейся перестройкой в группировку $(2+2)$ под влиянием слабого возмущения, действующего на группировку $(1+3)$. Соответственно этому интеркомбинационные линии оказываются аналогичными новым компонентам сложной структуры, появляющимся в эффекте Пашена — Бака в нарушение правил отбора $\Delta j = 0, +1$. Именно эта аналогия приводит к естественному предположению о том, что в слабовозмущенной группировке $(1+3)$, в которой расстояние $\delta\nu$ синглетного терма от центра тяжести триплета велико по сравнению с триплетным расщеплением $\Delta\nu$, относительная интенсивность интеркомбинационных линий по сравнению с обычными комбинациями внутри одной системы термов пропорциональна $(\Delta\nu/\delta\nu)^2$. Этот вывод, по-видимому, подтверждается новыми дисперсионными измерениями Куна [172], а также находится в согласии с общим характером появления интеркомбинационных линий, рассмотренным в § 36. В частности, для ртути, где $\delta\nu$ и $\Delta\nu$ часто сравнимы по величине, следует предполагать, что мы имеем дело уже с переходной стадией от группировки $(1+3)$ к группировке $(2+2)$. Соответственно этому здесь и интеркомбинационные линии ненамного слабее, чем комбинации в пределах одной системы.

Попытка модельного объяснения этих соотношений между двумя системами термов щелочноземельных металлов приводит вместе с тем к такой формулировке рассмотренной в начале этого параграфа связи между структурами спектров типа щелочных и щелочноземельных металлов, которая приближается к ориентационной интерпретации сложной структуры [173]. Мы будем использовать введенную в § 39 для дублетной структуры

---

[172] *W. Kuhn.* Naturwissenschaften, 1926, **14**, 48.

[173] Изложение текста в этом и следующем параграфе имеет общие пункты с работой Гаудсмита (*S. Goudsmit.* Z. Phys., 1925, **32**, 794), но вместе с тем выходит за пределы результатов этого автора.

и эффекта Зеемана в спектрах щелочных металлов модель, согласно которой между постоянными по величине векторами момента импульса s и l, сопоставляемыми двум валентным электронам, возникает взаимодействие, энергия которого зависит от угла между этими векторами (s, l). Абсолютную величину энергии этого взаимодействия следует заимствовать из релятивистской интерпретации дублетов, и в то же время с учетом правила интервалов эта энергия должна быть пропорциональна $\cos(s, l)$. Это пока лишь произвольные утверждения, приведенные в соответствии с результатами опыта. Да и физический смысл двух векторов, получаемых при «расщеплении» k_1 на l и s, остается пока неопределенным. Особенно следует подчеркнуть, что мы не интерпретируем s как свойство атомного остатка, имеющего конфигурацию благородного газа. Для щелочных металлов мы имели $s = {}^1/_2$, $l = k - 1$ (для простоты теперь вместо k_1 пишем k) и вектор j был суммой s и l. При определении интенсивностей ось «k-прецессии» следует считать совпадающей с вектором l.

Соответствующую модель щелочноземельных металлов мы получим теперь, просто сопоставляя, как в § 39, всему атому векторы s и l ($s = 0$ для синглетов, $s = 1$ для триплетов, $l = 0, 1, 2, \ldots$ для s-, p-, d-,...-термов) и, кроме того, вводя разложение k на s и l для каждого из двух валентных электронов в отдельности. При этом векторы $s^{(1)}$, $l^{(1)}$ и $s^{(2)}$, $l^{(2)}$ для первого и второго валентных электронов должны иметь значения, как для щелочных металлов: $s^{(1)} = {}^1/_2$, $l^{(1)} = 0$ (s-терм!), $s^{(2)} = {}^1/_2$, $l^{(2)} = k - 1$. Между векторами $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$ действуют силы по закону косинуса, по величине определяемые релятивистскими членами, между векторами $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ — другие (возможно, электрические) ориентирующие силы, обусловливающие различие между простыми и триплетными термами. Значения полного момента получаются при сложении всех векторов s и l.

Если теперь ориентирующие силы между векторами $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ будут велики по сравнению с силами взаимодействия между $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$, то сначала происходит сложение векторов $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ в результирующий вектор всего атома s, определяющий в первом приближении энергию термов при заданном числе n_k; как целочисленная результирующая двух векторов длиной ${}^1/_2$ этот вектор может принимать значения 0 или 1. Далее, векторы $l^{(2)} = l$ и s будут прецессировать вокруг своего результирующего вектора j значительно медленнее, чем $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ вокруг s, что будет приводить к дополнительному небольшому расщеплению термов с $s = 1$. Но вследствие того что $s = 0$ и 1, это и означает группировку (1+3). С другой стороны, если силы взаимодействия между $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ малы по сравнению с силами взаимодействия между $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$, то оба последних вектора сначала образуют результирующие векторы $j^{(2)} = l^{(2)} + {}^1/_2$ и $l^{(2)} - {}^1/_2$, определяющие в первом приближении значения энергии при заданном n_k; затем при сложении этих результирующих с $s^{(1)}$ образуются векторы $j = j^{(2)} + {}^1/_2$ и $j = j^{(2)} - {}^1/_2$; мы получаем группировку (2+2). Легко видеть далее, что указанная модель при описании перестройки одной группировки в другую относится к действительности так же, как модель, использованная в § 39 для эффекта Пашена — Бака.

К тому же эту последнюю модель можно объединить в одно целое с рассматриваемой здесь. Прежде всего в соответствии с результатами § 40 значения магнитной энергии $\overline{m}$ и момента импульса m всего атома в очень сильных полях можно представить в форме:

$$\begin{aligned} m &= m_s + m_l, \\ \overline{m} &= 2m_s + m_l, \end{aligned} \tag{88}$$

причем для каждого значения j

$$-j \leqslant m \leqslant j, \tag{89}$$

а для каждого s и l

$$\begin{aligned} -s \leqslant m_s \leqslant s, \\ -l \leqslant m_l \leqslant l. \end{aligned} \tag{90}$$

(Например, для дублетов $m_s = -{}^1/_2$ и ${}^1/_2$, для синглетов $m_s=0$, для триплетов $m_s = -1, 0, +1$, для s-терма $m_l = 0$.) Далее, как было показано в начале этого параграфа, m и $\overline{m}$ можно представить в виде суммы значений аналогичных величин для обоих электронов $m^{(1)}$, $m^{(2)}$ и $\overline{m}^{(1)}$, $\overline{m}^{(2)}$. Но так как для каждого электрона (обозначаемого индексом p) справедливы равенства

$$\begin{aligned} m^{(p)} &= m_s^{(p)} + m_l^{(p)}, \\ \overline{m}^{(p)} &= 2m_s^{(p)} + m_l^{(p)}, \end{aligned} \tag{88'}$$

то это в соответствии с формулами (88) можно сформулировать следующим образом: *значения m_s и m_l всего атома складываются* (и притом всеми возможными способами) *из значений $m_s^{(p)}$, $m_l^{(p)}$ для отдельных электронов*:

$$m_s = \sum_p m_s^{(p)}, \qquad m_l = \sum_p m_l^{(p)}. \tag{91}$$

Здесь

$$m_s^{(p)} = \pm\frac{1}{2}, \qquad -l^{(p)} \leqslant m_l^{(p)} \leqslant l^{(p)}. \tag{90'}$$

Поэтому в магнитном поле мы можем к релятивистским силам взаимодействия между $s^{(2)}$ и $l^{(2)}$ и к электрическим силам взаимодействия между $s^{(1)}$ и $s^{(2)}$ просто прибавлять удвоенную магнитную энергию каждого вектора s и обычную магнитную энергию каждого вектора l:

$$E = \sum_p [2h o_H s^{(p)} \cos(s^{(p)}, H) + h o_H l^{(p)} \cos(l^{(p)}, H)]. \tag{92}$$

В случае группировки (1 + 3) мы, очевидно, возвращаемся при этом к прежним моделям эффекта Зеемана для простых и триплетных спектров. Однако в общем случае, когда, например для Hg, две системы термов уже не существуют обособленно, в сильных полях необходимо различать, велико ли зеемановское расщепление по сравнению с расстоянием между синглетной и триплетной системами или же оно велико только по сравнению

с триплетным расщеплением. Кроме того, правило сумм для вычисления значений g в слабых полях по значениям энергии в сильных полях тогда можно применять только к сумме всех магнитных термов (синглетных и триплетных), принадлежащих заданному значению k для электронов и данному m для атома в целом. Поэтому в общем случае значения g двух термов с одинаковым значением j (среднего триплетного терма и синглетного терма) в слабых полях определяют только их сумму. Значения каждого из множителей g по отдельности в общем случае будут зависеть еще от отношения $\delta\nu/\Delta\nu$, упоминавшегося выше.

§ 45. Обобщение на случай любых атомов. Правило чередования Ридберга. Правило разветвления

Представленное выше описание структуры спектров щелочноземельных металлов мы сформулировали уже таким образом, что оно может быть обобщено на любые атомы. Каждый электрон (обозначаемый индексом p) вносит в полный момент j, измеряемый в единицах $h/2\pi$ (магнитно-удвоенный), вклад $s^{(p)} = {}^1/_2$ (с проекциями $m_s^{(p)} = \pm{}^1/_2$ на направление поля в сильных полях) и всегда целочисленный (магнитно-обычный) вклад $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ (с проекциями $-l^{(p)} \leqslant m_l^{(p)} \leqslant l^{(p)}$ на направление поля в сильных полях). При заданных для каждого электрона значениях n_k мы получаем возможные значения j, складывая векторы отдельных электронов $s^{(p)}$, $l^{(p)}$ всеми возможными способами в один результирующий вектор, а возможные значения квантового числа проекции момента импульса на направление поля m,— складывая квантовые числа отдельных электронов $m_s^{(p)}$, $m_l^{(p)}$ всеми возможными способами [174].

В этом уже содержится общий закон появления мультиплетов, а именно так называемое *правило чередования Ридберга*, которое гласит: *в спектрах атомов с четным числом электронов появляются только нечетные мультиплеты* (*целые значения* s *и* m), *в спектрах атомов с нечетным числом электронов — только четные мультиплеты* (*полуцелые значения* s *и* m). (Пример: щелочные металлы, нечетное число электронов, дублеты; щелочноземельные металлы, четное число электронов, синглеты и триплеты.) Это следует просто из того, что каждый электрон вносит в s и m полуцелый вклад.

Для рассмотрения общей структуры всех термов, принадлежащих заданным значениям n_k для отдельных электронов, мы можем опять представить себе, что между векторами p-го электрона $s^{(p)}$ и $l^{(p)}$ происходит взаимодействие, энергия которого зависит от угла между этими векторами по закону косинуса и по абсолютной величине определяется релятивистскими

---

[174] По Гаудсмиту и Уленбеку (см. прим. 100), векторы $s^{(p)}$ вообще следует интерпретировать как собственные моменты электронов, векторы $l^{(p)}$ — как моменты импульса при орбитальном движении электронов вокруг ядра.— *Прим. автора при корректуре.*

эффектами, а между векторами $s^{(p)}$ (или $l^{(p)}$) действуют другие (электрические?) ориентирующие силы (с еще неизвестной угловой зависимостью).

Теперь мы вместе с Гаудсмитом и Гейзенбергом [175] можем сформулировать условие появления «нормальных» (т. е. подчиняющихся указанным в § 39. закономерностям, в частности удовлетворяющих формуле Ланде для множителя g) мультиплетов следующим образом: силы взаимодействия (релятивистские) внутри каждой пары $s^{(p)}$, $l^{(p)}$ малы по сравнению со всеми силами взаимодействия между различными $s^{(p)}$ (соответственно $l^{(p)}$). Тогда именно силы последнего типа приводят к тому, что отдельные векторы $s^{(p)}$ (соответственно $l^{(p)}$) начинают прецессировать сначала вокруг своих результирующих векторов s или l, а эти оба вектора со своей стороны затем совершают значительно более медленную вековую прецессию вокруг своего результирующего вектора j. Соответственно в этом случае при заданных числах n_k для отдельных электронов различия в энергии для термов с одинаковыми s и l оказываются существенно меньшими, чем для термов с различными s и l, и в магнитном поле векторы s и l ведут себя только как одно целое.

Это и приводит к закономерностям нормальных мультиплетов. Одновременно правило простого векторного сложения всеми возможными способами величин $s^{(p)} = {}^1/_2$ для отдельных электронов в результирующий вектор s и величин $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ для отдельных электронов в результирующий вектор l всего атома дает нам возможность определять все термы, встречающиеся в каждом случае заданных значений n_k для отдельных электронов. В частности, рассмотрение значений s непосредственно дает правило, найденное эмпирически Лапортом [176]: *в случае нормального мультиплета наивысшая мультиплетность $r = 2s + 1$ в атоме с N электронами, находящимися в незаполненной оболочке, равна $N + 1$*. Таким образом, при одном валентном электроне мы имеем дублеты, при двух валентных электронах — синглеты и триплеты, при $N = 3$ — дублеты и квартеты и т. д. Максимальная мультиплетность, очевидно, достигается тогда, когда все векторы отдельных электронов $s^{(p)} = {}^1/_2$ направлены в одну сторону.

Эта интерпретация нормальных мультиплетов, предложенная Гаудсмитом и Гейзенбергом, привела к значительным успехам в классификации спектров, позволив впервые выяснить и подчеркнуть различие между квантовым числом последнего связанного электрона k и квантовым числом l, входящим в формулу Ланде для g. Учет этого различия в особенности необходим при рассмотрении возможностей комбинирования термов. Для квантовых чисел отдельных электронов k, определяющих серии термов (формула Ридберга — Ритца), справедливо, как и прежде, правило отбора

$$\Delta k = \pm 1.$$

(О распространении этого правила на случай, когда одновременно два

---

[175] *S. Goudsmit*. Z. Phys., 1925, 32, 794; *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1925, 32, 841. Однако при изложении в тексте не вводятся различные «схемы», как у Гейзенберга.

[176] *O. Laporte*. Naturwissenschaften, 1923, 11, 779.

электрона изменяют свои квантовые числа k, будет сказано в следующем параграфе.) Напротив, квантовое число l, как заметил Крониг [177], при условии, что оно складывается из чисел $l^{(p)}$ нескольких электронов (не находящихся в заполненной оболочке), в случае нормальных мультиплетов удовлетворяет правилу отбора

$$\Delta l = 0, \pm 1, \tag{93}$$

так как тогда непараллельный l вектор k рассматриваемого электрона, обозначенного индексом p [или вектор $l^{(p)}$], совершает прецессию вокруг l. Крониг вывел также формулы интенсивности линий нормальных мультиплетов для различных изменений l, построенные аналогично формулам для изменений j, приведенным в § 41. Однако при нарушениях «нормальности» мультиплетов, проявляющихся также и в значениях g, появляются линии, не удовлетворяющие этому правилу отбора, так как прецессия вокруг оси l тогда перестает быть равномерной.

Относительно классификации и обозначения термов следует еще заметить, что рекомендуется, по Расселу и Саундерсу, применять символы S, P, D, F, G, H, ..., отвечающие значениям квантового числа $l = 0$, 1, 2, 3, 4, 5, ... Эти авторы прибавляют еще слева вверху индекс, показывающий степень кратности рассматриваемого мультиплета (1, 2, 3, ... соответственно для синглетов, дублетов, триплетов,...), справа внизу — индекс, показывающий значения j. (Например, ${}^3P_0$ означает триплетный P-терм с $j = 0$.) Для того чтобы можно было видеть возможности комбинирования термов, к указанным символам добавляются еще символы n_k для всех электронов, находящихся вне заполненной оболочки. (Часто используемое обозначение в виде «подчеркнутых» и «неподчеркнутых» термов мы здесь не применяем.)

Представляет интерес и другой случай, когда последний электрон (обозначаемый p) находится в состоянии с бо́льшим главным квантовым числом и связь его с атомным остатком слабая. Тогда возникает вопрос, какое множество термов образуется при добавлении p-го электрона в состоянии с $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ к атомному остатку, находящемуся в состоянии s', l', j'. В предельном случае бесконечно больших главных квантовых чисел силы взаимодействия между $s^{(p)} = {}^1/_2$ и $l^{(p)}$, а также между $s^{(p)}$ и s' (или между $l^{(p)}$ и l') должны асимптотически исчезать, а силы взаимодействия между s' и l' будут переходить в силы, создаваемые свободным атомным остатком. Последние силы исчезают только в случае, когда $l' = 0$, т. е. когда атомный остаток принадлежит S-терму. Если атомный остаток не находится в состоянии, принадлежащем «нормальному» S-терму (т. е. S-терму с $g=2$) [178], то указанное выше условие «нормальности» мультиплета при возрастании главного квантового числа последнего связанного электрона уже не должно удовлетворяться. Ибо тогда, как подчеркнул

---

[177] *R. Kronig*. Z. Phys., 1925, 33, 261.

[178] В этом случае часто говорят о «мультиплете первой степени» в противоположность «мультиплетам высших степеней», однако мы не будем применять эту терминологию в дальнейшем.

Гейзенберг, «релятивистская» сила взаимодействия между s' и l' будет, безусловно, значительно больше «электрической» силы взаимодействия между s' и $s^{(p)}$ (или между l' и $l^{(p)}$).

Для того чтобы можно было определять множество состояний всего атома, соответствующих состоянию атомного остатка с числами s', l', j', формально удобно сначала складывать j' с $s^{(p)} = {}^1/_2$ в результирующий вектор $j' + {}^1/_2$ или $j' - {}^1/_2$. Тогда значения j для всего атома получим, складывая $j' + {}^1/_2$ или $j' - {}^1/_2$ с вектором $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$ внешнего электрона. *Отсюда следует, что эти значения j совпадают со значениями j для мультиплетной системы с $s = j' + {}^1/_2$ и для второй мультиплетной системы с $s = j' - {}^1/_2$ (мультиплетность $r = 2s + 1$).* В этом заключается содержание упоминавшегося ранее *правила разветвления*, сформулированного Ланде и Гейзенбергом [179]. Однако необходимо особенно подчеркнуть следующее: во-первых, разложение результирующих термов на две системы в общем носит лишь формальный характер и этим двум системам совершенно необязательно приписывать особый физический смысл; во-вторых, это правило относится только к нормальным мультиплетам в особом случае «нормального» S-терма атомного остатка, иначе рассмотренные ранее значения Ланде для множителя g в общем случае могут оказаться при больших главных квантовых числах неприменимыми.

Правило разветвления относится к тем термам, которые принадлежат определенному состоянию атомного остатка. Эти термы при больших квантовых числах последнего связанного электрона отличаются в спектрах общей границей серии. Однако при малых главных квантовых числах в общем случае, если только мы не имеем дело с S-термом атомного остатка, наступает перегруппировка термов; тогда может случиться, что термы, образующие нормальный мультиплет, принадлежат различным состояниям атомного остатка (имеют различные границы серий). При такой перегруппировке термов, примеры которой мы рассмотрим в § 46 при обсуждении спектра неона, возникают проблемы сопоставления, аналогичные проблемам, которые мы имели в § 40 для эффекта Пашена — Бака [ср. (64)]. Здесь мы не будем подробно обсуждать эти проблемы, а отошлем читателей к работам Иордана [180] и Хунда [181].

По поводу эффекта Зеемана следует еще заметить, что значения энергии в сильных полях, в которых зеемановское расщепление велико по сравнению с расстояниями между всеми термами, принадлежащими при заданных n_k отдельным электронам, можно вычислить, как уже было сказано, путем сложения вк адов $2m_s^{(p)} + m_l^{(p)}$ отдельных электронов [см. (91)]. Тогда для перехода к слабым полям действует общее правило сумм Ланде [182]: *сумма значений энергии всех термов, принадлежащих заданным значениям чисел n_k для отдельных электронов и при заданном значении*

---

[179] *A. Landè, W. Heisenberg.* Z. Phys., 1924, **25**, 279.
[180] *P. Jordan.* Z. Phys., 1925, **33**, 563.
[181] *F. Hund.* Z. Phys., 1925, **34**, 296.
[182] *A. Landè.* Ann. Phys., 1925, **76**, 273.

$m = \sum_p (m_s^{(p)} + m_l^{(p)})$ *для всего атома, всегда остается линейной функцией напряженности поля.* Это правило позволяет вычислять сумму значений g для всех термов с одинаковым j в слабых полях при заданных значениях n_k и j. (Пример приведен в следующем параграфе.) Однако как только произойдет перегруппировка термов рассмотренного типа, значения g по отдельности уже не будут удовлетворять правилу Престона; они будут зависеть от главного квантового числа.

§ 46. Спектр неона как пример общих закономерностей сложных спектров. Термы типа щелочноземельных металлов в возбужденном атомном остатке. Одновременные переходы двух электронов

Полное разложение спектра неона на серии было выполнено Пашеном [183]. Важнейшим следствием представления этих серий по формулам Ридберга — Ритца явилось то, что необходимо предполагать существование двух различных границ серий, каждой из которых принадлежит группа термов, причем обе эти группы могут комбинироваться друг с другом. Существование этих двух границ серий впервые было объяснено Гротрианом [184], заметившим, что их разность (по шкале частот) совпадает с величиной релятивистского L-дублета (L_{21} — L_{22}), предсказываемого для атома неона. Таким образом, мы приходим к представлению, что в излучении атома неона участвуют состояния, в которых из L-оболочки атомного остатка (и притом с орбиты 2_2) удален один электрон, который движется вокруг атомного остатка по орбитам возбужденных состояний. Более подробный анализ спектра неона на основе этого представления выполнил затем Ланде [185], исходя из заимствованного из рентгеновских спектров предположения о том, что заполненная оболочка, из которой удален один электрон с n_k-орбиты, эквивалентна одному электрону на n_k-орбите (т. е. в данном случае 2_2-орбите). Это предположение, обоснование которого будет рассмотрено в § 47, положено также в основу следующего далее рассмотрения. Пока же заметим, что теория предсказывает еще один спектр неона, соответствующий удалению 2_1-электрона из атомного остатка и принадлежащий границе L_{11}. Однако возбудить этот спектр до сих пор еще не удалось.

Классифицируя термы Пашена по квантовым числам оптического электрона k и сопоставляя далее квантовое число j, определяющее возможности

---

[183] *F. Paschen.* Ann. Phys., 1919, 60, 405; 1920, 63, 201.

[184] *W. Grotrian.* Z. Phys., 1922, 8, 116.

[185] *A. Landè.* Phys. Z., 1921, 22, 417. (Там же приведены предварительные данные о факторах расщепления g, полученные на основании измерений Такамине и Ямада: *T. Takamine, K. Yamada.* Proc. Tokyo Soc., 1914, 7, 277). Далее см. Z. Phys., 1923, 17, 292.

комбинирования этих термов с помощью правила отбора $\Delta j = 0, +1$, Ланде показал, что это множество термов соответствует правилу разветвления. Для атомного остатка, обозначаемого индексом 1, мы должны положить для термов с L_{21}-границей $j^{(1)} = {}^1/_2$, для термов с L_{22}-границей $j^{(2)} = {}^3/_2$. Поэтому совокупность термов, принадлежащих L_{21}-границе, в соответствии с правилом разветвления имеет точно такие же значения j, как множество термов двух мультиплетных систем с $s = 0$ и $s = 1$, т. е. синглетной и триплетной систем, а термы, принадлежащие L_{22}-границе, образуют совокупность двух систем с $s = 1$ и $s = 2$, т. е. триплетной и квинтетной систем. Таким образом, по Ланде мы получаем для различных квантовых чисел $k = l^{(2)} + 1$ внешнего электрона значения j, представленные в табл. 12.

Таблица 12

Обзор термов спектра неона

k	L_{21}-граница				L_{22}-граница				
	j				j				
	0	1	2	3	0	1	2	3	4
1	s_3	s_2				s_4	s_5		
2	p_1	p_2, p_3	p_4		p_2	p_7, p_{10}	p_6, p_8	p_9	
3		s_1'	s_1'', s_1''''	s_1'''	d_6	d_2, d_5	d_1'', d_3	d_1', d_4	d_4'

В этой таблице одновременно показана взаимосвязь теоретической классификации по границам и значениям k и j с обозначениями Пашена, приведенными в ней.

Эта классификация относится к возбужденным термам с главным квантовым числом $n > 2$. Комбинации этих термов с простым основным состоянием, соответствующим заполненной конфигурации благородного газа ($j = 0$), дают линии, лежащие в далекой ультрафиолетовой области: недавно они были обнаружены Герцем[186], а также Лайманом и Саундерсом[187]. Из волновых чисел измеренных линий следует, что основное состояние комбинируется с термами Пашена s_2 и s_4, но не комбинируется с термами s_3 и s_5. Еще раньше Гаудсмит[188] и Иордан[189] указали на то, что это предсказывается теорией. Действительно, так как известные оптические термы неона получаются при возбуждении 2_2-электрона L-оболочки, основное состояние в соответствии с правилом отбора $\Delta k = \pm 1$ может комбинироваться только с теми из этих термов, для которых $k = 1$ или $k = 3$. Далее, так как в основном состоянии $j = 0$, то в соответствии с правилом

[186] *G. Hertz.* Naturwissenschaften, 1925, 13, 489.
[187] *Th. Lyman, F. A. Saunders.* Phys. Rev., 1925, 25, 886.
[188] *S. Goudsmit.* Z. Phys., 1925, 32, 111.
[189] *P. Jordan.* Z. Phys., 1925, 31, 877.

Таблица 13

Зеемановские термы спектра неона в сильных полях

k	m								
	−4	−3	−2	−1	0	1	2	3	4
1			−3	−2, −1, −1	−1, 0, 0, 1	1, 1, 2	3		
			−3, −3	−2, −2, −2		2, 2, 2			
2		−4	−2, −2	1, 1, 1, 1	−1, −1, 1, 1	1, 1, 1, 1	3, 3	4	
				0	0, 0, 0, 0, 0, 0	0	2, 2		
			−3, −3, −3	−2, −2, −2		2, 2, 2	3, 3, 3		
		−4, −4	−2, −2, −2, −2	−1, −1, −1, −1, −1, −1	−1, −1, −1, 1, 1, 1	1, 1, 1, 1, 1, 1	2, 2, 2, 2	4, 4	5
3	−5	−3, −3	−1	0, 0	0, 0, 0, 0, 0, 0	0, 0	1	3, 3	

отбора $\Delta j = 0, \pm 1$ и дополнительным правилом $\Delta j \neq 0 \rightarrow 0$ это состояние может комбинироваться только с термами, для которых $j = 1$. Следовательно, теоретически разрешаются только переходы из основного состояния в s_2, s_4, а также переходы в s_1', d_2, d_5 из известных оптических термов. Косвенное подтверждение того, что термы s_3 и s_5 с главным квантовым числом $n = 3$ являются метастабильными, Иордан [189] получил, рассматривая измерения Мейсснера [190] в опытах по поглощению в возбужденном неоне. Именно, поскольку в метастабильных состояниях $3s_3$ и $3s_5$ происходит накопление атомов, линии поглощения, соответствующие переходам из этих состояний в высшие возбужденные состояния, имеют заметную интенсивность, тогда как линии поглощения, исходящие из состояний $3s_2$ и $3s_4$, имеют гораздо более слабую интенсивность или даже исчезают совсем. Этим методом Доргело [191] удалось также выполнить измерение времени жизни состояний $3s_3$ и $3s_5$.

Перейдем теперь к обсуждению эффекта Зеемана для возбужденных термов неона. В сильных полях, где зеемановское расщепление велико по сравнению с расстоянием между всеми термами с одинаковыми n и k (также и с такими, которые принадлежат различным границам серий; конечно, такие поля едва ли можно реализовать на практике), возможные значения числа m и магнитной энергии просто складываются из соответствующих значений для атомного остатка $[m_l^{(1)} = 1, 0, 1;\ m_s^{(1)} = \pm 1/2$ и для оптического электрона $[-l^{(2)} \leqslant m_l^{(2)} \leqslant l^2;\ m_s^{(2)} = \pm 1/2]$ по формулам (88) — (91).

Получаемые таким способом значения m и магнитной энергии (в единицах $o_H \cdot h$) приведены в табл. 13.

---

[190] *K. W. Meissner*. Ann. Phys., 1925, 76, 124.
[191] *H. B. Dorgelo*. Z. Phys., 1925, 34, 766.

Согласно правилу сумм, сформулированному в конце предыдущего параграфа, сумму всех значений энергии в табл. 13 для некоторого заданного поля (т. е. принадлежащих некоторым заданным k [или $l^{(2)}$] и m) можно приравнять сумме $m\Sigma g$ соответствующих значений энергии в слабых полях; например, для $k = 1$ имеем

$$2g_2 = 3, \qquad g_2 + \sum g_1 = 4$$

и, следовательно,

$$g_2 = \frac{3}{2}, \qquad \sum g_1 = \frac{5}{2}.$$

Здесь нижний индекс указывает значение j.

Вообще мы получаем достаточное количество линейных уравнений, чтобы вычислить сумму значений g, принадлежащих при определенном k каждому отдельному значению j. Этим методом мы находим следующие суммы g, сведенные в табл. 14.

Таблица 14

Значения сумм g для спектра неона в слабых полях

k	j				
	0	1	2	3	4
1	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$		
2	$\frac{0}{0}:2$	$5:4$	$\frac{11}{3}:3$	$\frac{4}{3}$	
3	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{3}:4$	$\frac{41}{12}:3$	$\frac{5}{4}$

Здесь, например, $^5/_2 : 2$ означает, что сумма g для термов с $k = 1$, $j = 1$ равна $^5/_2$ и распределяется на два терма (ср. с табл. 12). С точки зрения этого общего правила сумм различать термы, принадлежащие разным границам серий, невозможно.

Все указанные выше результаты, относящиеся к зеемановским термам в сильных и слабых полях, были сформулированы и обоснованы Ланде [192]. Новейшие измерения Бака [193] не только подтвердили их, но и дали еще сведения о значениях g. Именно, оказалось, что при малом главном квантовом числе ($n = 3$) эти значения можно понимать как слабовозмущенные значения g из нормального мультиплета. С этой целью мы определили сначала по правилам предыдущего параграфа значения s и l для термов, принадлежащих данному k. Значения s, очевидно, равны 0 и 1 (синглет и

[192] *A. Landè*. Ann. Phys., 1925, 76, 273.

[193] *E. Back*. Ann. Phys., 1925, 76, 317. (По поводу более ранней литературы см. прим. 185). Рациональное представление отдельных значений g, измеренных Баком, мы здесь не рассматриваем, так как они, по-видимому, еще не вполне достоверны.

Таблица 15

Классификация термов неона по l и отдельные значения g

k	Обозначения Пашена	Обозначения Рассела — Саундерса $^r l_j$	Нормальные значения g	Экспериментальные значения g для $n = 3$
1	s_2	$^1P_1$	1	1,03
	$s_3,\ s_4,\ s_5$	$^3P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}\quad \frac{3}{2}\quad \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$ 1,46 $\frac{3}{2}$
	p_1	$^1S_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
2	p_5	$^1P_1$	1	0,99
	p_8	$^1D_2$	1	1,14
	p_{10}	$^3S_1$	2	1,98
	$p_3,\ p_2,\ p_4$	$^3P_{0,1,2}$	$\frac{0}{0}\quad \frac{3}{2}\quad \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$ 1,34 1,30
	$p_7,\ p_6,\ p_9$	$^3D_{1,2,3}$	$\frac{1}{2}\quad \frac{7}{6}\quad \frac{4}{3}$	0,67 1,23 $\frac{4}{3}$

триплет), так как атомный остаток эквивалентен одному электрону. Значения l мы получаем путем векторного сложения $l^{(1)} = 1$ для атомного остатка и $l^{(2)} = k - 1$ для оптического электрона в целочисленный результирующий вектор. Итак,

$$\text{для } k = 1 \quad l = 1,$$
$$k = 2 \quad l = 0, 1, 2,$$
$$k = 3 \quad l = 1, 2, 3,$$
$$k = 4 \quad l = 2, 3, 4.$$

Каждое из этих значений l может появляться с $s = 0$ и $s = 1$ (т. е. как синглет и триплет соответственно). Применяя обозначения Рассела —Саундерса (S, P, D, . . . обозначает $l = 0, 1, 2, \ldots$; слева вверху указывается $r = 2s + 1$, справа внизу j), получаем в табл. 15, взятой из работы Хунда [194], «нормальные» значения g и для сравнения приводим измеренные значения g. В первом столбце приведено значение k для оптического электрона, во втором — обозначения Пашена, в третьем — обозначения Рассела — Саундерса.

С помощью этой таблицы можно также проверить, что сумма значений g для фиксированных k и j всегда точно сохраняет «нормальное» значение.

При возрастании главного квантового числа происходит перегруппировка термов соответственно двум различным границам серий. В част-

[194] *F. Hund.* Z. Phys., 1925, 33, 345. (Ср. также *S. Goudsmit*. Z. Phys., 1925, 32, 794).

ности, для термов с $k = 1$ при малых главных квантовых числах реализуется «группировка $(1 + 3)$», при больших главных квантовых числах — «группировка $(2 + 2)$», совершенно так же, как мы видели в § 44 для щелочноземельных металлов (в особенности можно привлечь для сравнения p-термы этих металлов). Следует ожидать, что вследствие этой перегруппировки термов значения g по отдельности здесь уже не будут удовлетворять правилу Престона и в общем случае, напротив, будут зависеть от главного квантового числа. Исходные положения для теоретического предсказания значений g в предельном случае больших главных квантовых чисел изложены еще в одной работе Хунда [195]. Суммы g для всех термов с фиксированными k и j при превращении, напротив, сохраняются. Сумма интенсивностей *всех* линий, излучаемых при переходах из состояния с определенными k и j в состояние с некоторым другим значением k, также, по-видимому, подчиняется простым правилам [196].

Рассмотрим теперь еще один пример спектральных термов с более сложной структурой, уже не относящийся к спектру неона. Именно, возьмем некоторые термы щелочноземельных металлов, соответствующие возбужденным состояниям атомного остатка. Гётце [197] впервые указал на то, что некоторые группы линий Ca, Sr, Ba можно представить в виде комбинаций обыкновенных триплетных p-термов с новыми термами, которые называются p'-термами, потому что по отношению к сложной структуре (значения $j = 0, 1, 2$) и к эффекту Зеемана (значения $g = \frac{0}{0}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$) они ведут себя в точности, как p-термы. С другой стороны, для них, по-видимому, требовались новые комбинационные правила. Еще Бор [198], основываясь на величине термов, высказал предположение, что здесь мы встречаем состояния, в которых не только второй электрон находится в возбужденном состоянии, но также и первый валентный электрон переведен из своего нормального состояния с $k = 1$ в другое состояние, причем в самое низшее, с $k = 3$. Это подсказывалось, во-первых, тем, что в ионизированном Ca 3_3-орбита оптического электрона соответствует метастабильному состоянию (правда, это обстоятельство еще не является обязательным условием появления «подчеркнутых» термов). Во-вторых, вывод о том, что возбуждение оптического электрона происходит на подчеркнутые термы, делался на основании значения границы серии, известной в то время далеко не точно, как было указано Вентцелем [199]. В то же время на основании этого предположения очень трудно согласовать одинаковый характер сложной структуры и эффекта Зеемана для новых p'-термов и для обыкновенных p-термов, так как правило раз-

---

195 *F. Hund.* Z. Phys., 1925, 34, 296. Там же обсуждаются вопросы перегруппировки.

196 См. *H. B. Dorgelo.* Physica, 1925; далее о «термах центра тяжести» см.: *A. Landé, E. Back.* Zeemaneffekt und Multipletstruktur. Berlin, 1925, S. 12.

197 *R. Götze.* Ann. Phys., 1921, 66, 285.

198 *N. Bohr.* Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 1. Aufl., 1922, Nachtrag. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., 1970, см. стр. 318,— *Ред.*)

199 *G. Wentzel.* Phys. Z., 1923, 24, 104; 1924, 25, 182.

ветвления Ланде — Гейзенберга предсказывает для этого случая (значение j для атомного остатка $^3/_2$ или $^5/_2$) триплетно-квинтетную систему с двумя различными границами серий [200]. С помощью этого предположения нельзя также удовлетворительно объяснить комбинационные свойства новых термов.

Окончательно характер новых термов был выяснен в работе Рассела и Саундерса [201], значительно расширившей объем экспериментального материала и установившей для щелочноземельных металлов большое число других термов, принадлежащих возбужденным состояниям атомного остатка; в этой работе содержится также классификация спектров по l, спектров по Гаудсмиту — Гейзенбергу и точная формулировка условий появления нормальных мультиплетов. Обнаружив большое число высших членов серий для «p'-термов», Рассел и Саундерс точно определили границы серий для этих термов. Поскольку их расстояние от границы серий обыкновенных p-термов точно соответствовало расстоянию наиболее глубокого d-терма от терма нормального состояния иона рассматриваемого щелочноземельного металла, не могло уже оставаться никаких сомнений в том, что эти термы принадлежат возбужденному состоянию атомного остатка, в котором валентный электрон находится на орбите с $k = 3$, а не с $k = 1$. Затем Рассел и Саундерс для объяснения сложной структуры (значений j) и эффекта Зеемана для обнаруженных ими термов применили модель, соответствующую образованию вектора l при суммировании вкладов отдельных электронов, $l^{(p)} = k^{(p)} - 1$, как было предложено Гейзенбергом.

Таблица 16

Классификация термов щелочноземельных металлов, соответствующих d-терму атомного остатка

$k^{(1)}$	$k^{(2)}$	Обозначения термов по Расселу — Саундерсу									
3	1			$^1D_2$					$^3D_{1,2,3}$		
3	2		$^1P_1$	$^1D_2$	$^1F_3$			$^3P_{0,1,2}$	$^3D_{1,2,3}$	$^3F_{2,3,4}$	
3	3	$^1S_0$	$^1P_1$	$^1D_2$	$^1F_3$	$^1G_4$	^3S	$^3P_{0,1,2}$	$^3D_{1,2,3}$	$^3F_{2,3,4}$	$^3G_{3,4,5}$

Примем теперь общую точку зрения, изложенную в предыдущем параграфе. Согласно этой точке зрения, в случае двух валентных электронов значения s должны быть равны 0 и 1 (синглеты и триплеты), а целочисленные значения l должны получаться при сложении значения $l^{(1)} = 2$ для атомного остатка и $l^{(2)} = k^{(2)} - 1$ для второго валентного электрона. При этом получаем термы, приведенные в табл. 16.

[200] См. дискуссию между Лапортом и Вентцелем: Z. Phys., 1925, **31**, 335; *A. Landé*, Z. Phys., 1924, **27**, 149; 1925, **31**, 339.

[201] *H. N. Russel*, *F. A. Saunders*. Astrophys. J., 1925, **61**, 38. (Ср. также *J. B. Green*, *M. Petersen*. Astrophys. J., 1924, **60**, 301, где идентифицированы «подчеркнутые» синглетные термы.)

Для определенного сопоставления p'-термов Гётце, для которых, очевидно, $s = 1$ и $l = 1$, значениям k для оптического электрона (т. е. $k^{(2)}$) необходимо сформулировать еще правила отбора для комбинаций новых термов с обычными. Эти правила сформулированы Гейзенбергом [202] следующим образом: *при переходах, в которых квантовые числа k двух электронов изменяются одновременно, число k для первого из двух электронов удовлетворяет правилу $\Delta k = 0, \pm 2$, а для второго — правилу $\Delta k = \pm 1$.*

Эти правила хотя и нельзя обосновать строго, но все-таки можно сделать правдоподобными с помощью следующих рассуждений Гейзенберга. Очевидно, переходы, при которых изменяются квантовые числа k обоих электронов, по принципу соответствия должны быть обусловлены взаимным возмущением этих двух электронов. Но в возмущенном движении одного электрона появляются в первом приближении такие новые частоты, которые можно представить как сумму частот невозмущенного движения этого электрона и некоторой частоты, появляющейся в энергии возмущения Ω. Поэтому существенное значение имеет вид выражения для Ω. В частности, если электрон достаточно удален от атомного остатка, то Ω можно представить в форме

$$\Omega = (\mathfrak{E}\mathfrak{P}),$$

причем $\mathfrak{E}$ означает напряженность поля, создаваемого внешним электроном в месте, где находится ядро, $\mathfrak{P}$ — электрический момент атомного остатка. Так как Ω содержит частоты $\omega_{k^{(1)}} + \omega_{k^{(2)}} + \tau\omega_n$, то, применяя принцип соответствия, мы действительно получаем при такой форме Ω изложенные выше правила отбора для чисел k обоих электронов. Эти правила сохраняются и в общем случае, когда второй электрон находится не очень далеко от атомного остатка. Кроме того, они, по-видимому, подтверждаются результатами Милликена и Боуэна [203] для крайнего ультрафиолета. По Гейзенбергу можно далее показать, что в случае одновременного перехода двух электронов сохраняются также приведенные в § 41 правила интенсивности [204] для случаев $\Delta l = 0$ и $\Delta l = \pm 1$.

На основании этих правил отбора мы однозначно получаем, что p'-термам Гётце следует сопоставить значение $k^{(2)} = 3$ для внешнего электрона. Дело в том, что при комбинировании термов p' и p значение $k^{(1)}$ для внутреннего электрона изменяется с 3 на 1, а значение $k^{(1)}$ для внешнего электрона в конечном состоянии равно 2, т. е. должно изменяться на ± 1. Термы ^3P, указанные в табл. 16 для $k^{(1)} = 3$, $k^{(2)} = 2$, также были обнаружены Расселом и Саундерсом; они комбинируются с обычными s- и d-термами и обозначаются символом p''.

---

[202] *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1925, **32**, 841.

[203] *R. A. Millikan*, *J. S. Bowen*. Proc. Nat. Acad. America, 1925, **11**, 329.

[204] Эпштейн (*P. Epstein*. Proc. Nat. Acad. America, 1924, **10**, 337) исследовал одновременный переход двух электронов исходя из другой функции возмущения, а поэтому получил несколько иной результат.

Детальное рассмотрение величины триплетного расщепления этих термов проведено Расселом и Саундерсом, а также Гейзенбергом. Теория предсказывает, что при возрастании главного квантового числа должна происходить перегруппировка термов по обеим границам серий, принадлежащих состояниям атомного остатка $d_{3/2}$ и $d_{5/2}$ (системы триплет — квинтет и квинтет — септет), аналогично перегруппировке в спектре неона. Соответствующие отклонения свойств мультиплетов от нормальных при возрастании главного квантового числа становятся действительно заметными как в порядке расположения термов, так и в эффекте Зеемана [205]. Однако и здесь теоретические значения сумм g должны строго оправдываться при всех главных квантовых числах.

В самых глубоких термах, принадлежащих значениям $k^{(1)} = 3$ и $k^{(2)} = 3$, мы встречаемся с особыми соотношениями, так как главные квантовые числа обоих валентных электронов здесь одинаковы и, следовательно, эти электроны эквивалентны. Это приводит к проблеме, которую мы рассмотрим в следующем параграфе.

§ 47. Заполнение электронных групп в атоме и длины периодов естественной системы элементов

Еще в § 31, рассматривая боровскую теорию естественной системы элементов, мы указывали на то, что из длин периодов этой системы 2, 8, 18, 32, . . . можно сделать вывод, что в n-квантовую электронную группу могут входить не более чем $2n^2$ электронов. Это обстоятельство было названо «заполнением» электронной группы. Затем мы пришли там (уже вслед за Стонером) к предположению о том, что число электронов в заполненной n_k-подгруппе Бора равно $2(2k-1)$.

Решающий шаг для теоретического объяснения этих чисел был сделан Стонером [206], заметившим, что *эти числа совпадают с числом зеемановских термов, на которые расщепляются в магнитном поле термы щелочных металлов с соответствующим значением* k. Так, s-терм щелочных металлов расщепляется в поле на два состояния, оба p-терма вместе на шесть состояний и т. д. Стонер провел эту аналогию между числом электронов в заполненных группах и числом зеемановских термов (весом) для термов щелочных металлов еще дальше, предложив разделить каждую подгруппу Бора еще на две частичные группы соответственно дублетной структуре термов щелочных металлов (и рентгеновских термов). Он характеризует эти частичные подгруппы в соответствии с релятивистской классификацией термов щелочных металлов и рентгеновских термов двумя квантовыми числами k_1 и k_2 (введенными уже ранее). При заданном числе k_1

---

[205] Прецизионные измерения эффекта Зеемана выполнены в работе: *E. Back.* Z. Phys., 1925, 33, 579. По поводу обсуждения этих измерений см. работу: *G. Wentzel.* Z. Phys., 1925, 34, 730, где сделаны различные замечания о классификации наблюдаемых термов.

[206] *E. C. Stoner.* Philos. Mag., 1924, 48, 719.

(в обозначении Бора k) число k_2 может принимать значения k_1 и $k_1 - 1$, кроме случая $k_1 = 1$ (s-терм), где возможно только равенство $k_1 = k_2 = 1$. Так как терм щелочных металлов, характеризуемый числами n (k_1, k_2), расщепляется в поле на $2k_2$ состояний, Стонер предполагает, что в заполненной частичной группе содержатся именно $2k_2$-электроны. Этим способом он получает картину конфигураций благородных газов (ср. с табл. 3 и § 31), представленную в табл. 17.

Это распределение электронов атома по группам, как независимо было указано Стонером и Мейн Смитом [207], воспроизводит ряд химических свойств, по-видимому, лучше, чем принимавшееся ранее. В этой связи можно упомянуть также об интересных соображениях Свинне [208] о построении промежуточных оболочек в группах железа и платины, а также в редкоземельных металлах.

Рассуждения Стонера оказалось возможным обобщить таким образом, чтобы сформулировать квантовотеоретическое правило, которое определяет появление в атоме эквивалентных электронов и позволяет также объяснить сложную структуру (значения j) и зеемановские термы состояний, принадлежащих незаполненным электронным оболочкам [209]. При этом под эквивалентными электронами следует понимать электроны с одинаковой энергией, которым сопоставляются также одни и те же квантовые числа n и k ($\equiv k_1$). Чтобы сформулировать это правило, рассмотрим случай сильных полей и возьмем сначала классификацию, полученную с точки зрения релятивистской интерпретации сложной структуры, а именно классификацию, в которой каждому электрону, кроме чисел n и k ($\equiv k_1$), сопоставляются еще два квантовых числа $m^{(p)}$ и $\overline{m}^{(p)}$, выражающие его вклад в механический или магнитный момент, параллельный полю. Тогда действует правило: *в атоме не может быть двух или нескольких эквивалентных электронов, для которых значения всех квантовых чисел n, k, m и $\overline{m}$ в сильных полях совпадают. Если в атоме есть электрон, для которого эти четыре индивидуальных квантовых числа имеют определенные значения, то это состояние «занято»*. Кроме того, все состояния, получаемые при перестановке пар значений (m, $\overline{m}$) для различных электронов с фиксированными числами n и k, следует считать тождественными (в противоположность случаю различных n и k).

Для данного электрона (обозначаемого индексом p) вместо $m^{(p)}$ и $\overline{m}^{(p)}$ можно с таким же успехом применять известные из l-классификации квантовые числа $m_s^{(p)}$ и $m_l^{(p)}$, указывающие магнитно-простую и магнитно-удвоенную части момента импульса [210]. Четыре индивидуальных квантовых числа n, k, m_s, m_l однозначно характеризуют каждый электрон в атоме, и никакие два электрона не могут обладать совпадающими значениями всех четырех квантовых чисел. Значения m_s и m_l для всего атома

[207] *Main Smith.* Chemistry and atomic structure. London, 1924.
[208] *R. Swinne.* Z. Eletrochem., 1925, 31, 417.
[209] Ср. *W. Pauli.* Z. Phys., 1925, 31, 765. (Русск. перев.: *В. Паули.* Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*)
[210] Так приходилось говорить о еще не открытом спине.— *Прим. ред.*

Таблица 17

Схема конфигураций благородных газов по Стонеру

Элемент	Атомный номер	Число $n_{k_1,\,k_2}$-электронов																							
		1_{11}	2_{11}	2_{21}	2_{22}	3_{11}	3_{21}	3_{22}	3_{32}	3_{33}	4_{11}	4_{21}	4_{22}	4_{32}	4_{33}	4_{43}	4_{44}	5_{11}	5_{21}	5_{22}	5_{32}	5_{33}	6_{11}	6_{21}	6_{22}
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	2	2	4	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	45	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	—	—	2	2	4	—	—	—	—	—
Радон	86	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4

Таблица 18

Спектральные термы незаполненной подгруппы с $k = 2$

Число эквивалентных электронов с $k=2$	Термы					
1		${}^2P_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}$				
2	${}^1S_0$		${}^1D_1$	${}^3P_{012}$		
3		${}^2P_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}$			${}^2D_{\frac{3}{2}\frac{5}{2}}$	${}^4S_{\frac{3}{2}}$
4	${}^1S_0$		${}^1D_1$	${}^3P_{012}$		
5		${}^2P_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}$				
6	${}^1S_0$		${}^1D_1$			

по-прежнему получаются при сложении независимых вкладов отдельных электронов. Пары значений (m_s, m_l) для всего атома всегда можно упорядочить таким образом, чтобы они в соответствии с условиями

$$-s \leqslant m_s \leqslant s, \qquad -l \leqslant m_l \leqslant l$$

принадлежали различным, существующим в отсутствие поля, состояниям, характеризуемым числами (s, l), и чтобы возможные значения j получались путем (векторного) сложения s и l. При переходе к слабым полям для термов с фиксированными n, k и m (для всего атома) остается также справедливым правило сумм общего вида для магнитного квантового числа, указанное Ланде.

Переходя теперь к обсуждению следствий из этого правила, мы видим прежде всего, что результат Стонера (а с ним и длины периодов естественной системы 2, 8, 18, 32, . . .) содержится в этом правиле непосредственно. Ведь при заданных n и k в атоме, очевидно, не может быть больше эквивалентных электронов, чем число соответствующих пар значений $(m, \overline{m})$, т. е. больше, чем $2\,(2k-1)$.

Рассмотрим теперь случай, когда из заполненной оболочки удален один электрон, как это наблюдается в рентгеновских спектрах. Если задана та пара значений $(m, \overline{m})$ или (m_s, m_l), которая *не принадлежит ни одному* электрону на данной оболочке — мы говорим тогда о «дырочных значениях» (m_s, m_l), — то остальные электроны, очевидно, должны однозначно распределяться по всем другим парам значений (m_s, m_l) и сумма этих занятых значений m_s или m_l равна, очевидно, дырочному значению m_s или m_l, но с противоположным знаком. Отсюда легко сделать вывод о равенстве значений m_s и m_l для всего атома в двух случаях: в рассматриваемом, когда из заполненной группы удален один электрон, и в другом, когда в этой группе находится один-единственный электрон. Тем самым оправдывается метод рассмотрения остатка атома неона в § 46. Вообще можно показать, что для каждой конфигурации электронов существует сопряженная конфигурация, в которой дырочные значения (m_s, m_l) взаимно переставлены с занятыми значениями (m_s, m_l). Числа электронов в таких сопряженных конфигурациях дополняют друг друга до числа электронов в заполненном состоянии соответствующей группы или частичной группы, в то время как значения (s, l) и j для обеих конфигураций одинаковы [211].

Рассмотрим еще возможность эквивалентного связывания двух электронов с $k = 1$ (реализуемого, например, в щелочноземельных металлах). Здесь мы имеем в распоряжении только две пары значений ($m_s = {}^1/_2$, $m_l = 0$ и $m_s = -{}^1/_2$, $m_l = 0$). Поэтому одна из этих пар должна соответствовать одному, а вторая — другому электрону, и для всего атома мы имеем только одну возможность $m_s = m_l = 0$. Это соответствует синглетному S-терму с $j = 0$ и объясняет тем самым также выпадение три-

---

[211] Ср. *W. Pauli*. Z. Phys., 1925, 31, 765. (Русск. перев.: *В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*)

плетного s-терма (с $j = 1$) с таким же главным квантовым числом, как в нормальном состоянии, — выпадение, которое в щелочноземельных металлах установлено без исключений (ср. § 30 и 32).

Особенно интересно проследить заполнение электронной группы с $k = 2$ (при заполненной подгруппе с $k = 1$, содержащей два электрона). Применив правило и положив в основу l-классификацию, получим здесь термы, приведенные в табл. 18.

В таблице можно увидеть также обсуждавшееся ранее взаимное соответствие, когда множества термов для двух и четырех электронов, а также для одного и пяти электронов совпадают. Случай четырех электронов с $k = 2$ реализуется в атоме кислорода, для которого действительно наблюдается P-триплет (и притом энергетически «обращенный» триплет) [212]. Термы $^1S_0$ и $^1D_1$ в этом случае еще не обнаружены, хотя в случае двух электронов с $k = 2$, реализующемся в свинце и олове, Шпонер [213] и Гротриан [214] наблюдали все пять термов, указанных в таблице (два с $j = 0$, два с $j = 1$, один с $j = 2$). Расположение этих термов здесь уже не соответствует случаю нормальных мультиплетов, но значение g для терма с $j = 2$ ($g = 3/2$) и сумма значений g для обоих термов с $j = 1$ ($\sum g = 5/2$) совпадают с предсказаниями теории.

Еще один пример реализации p'-термов Гётце с минимальным главным квантовым числом (см. § 46) мы имеем в случае двух эквивалентных электронов с $k = 3$. Здесь получаем термы

$$^1S_0\,{}^1D_2, \quad {}^1G_4, \quad {}^3P_{012}, \quad {}^3F_{234}$$

(в противоположность гораздо большему числу термов при наличии двух неэквивалентных электронов с $k = 3$). Термы, запрещенные теорией, Рассел и Саундерс действительно не обнаружили [215].

Рассмотренные в этом параграфе основы теории позволяют прежде всего предсказывать только количество значений j и суммы значений g для термов некоторой незаполненной электронной оболочки, но не энергетические свойства термов. Некоторые общие правила, относящиеся к этим свойствам, были сформулированы Зоммерфельдом [216] и Хундом [217], и следует, в частности, заметить, что мультиплеты той из сопряженных оболочек, на которой меньше электронов, обычно являются энергетически правильными, тогда как мультиплеты другой оболочки, наоборот, энергетически «обращены» (бо́льшим j соответствует меньшая энергия). Для рентгеновских спектров это очевидно. В названной работе Хунда содержится обстоятельное рассмотрение спектров ряда элементов от Sc до Ni с точки зрения l-классификации, а также обсуждаемого здесь правила

[212] *J. J. Hopfield.* Astrophys. J., 1924, 59, 114; *O. Laporte.* Naturwissenschaften, 1924, 12, 598.
[213] *H. Sponer.* Z. Phys., 1925, 32, 19.
[214] *H. Gieseler, W. Grotrian.* Z. Phys., 1925, 34, 374.
[215] См. также *G. Wentzel.* Z. Phys., 1925, 34, 730.
[216] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1925, 26, 70.
[217] *F. Hund.* Z. Phys., 1925, 33, 345.

появления эквивалентных электронов в атоме. Как оказалось, это правило выполняется без исключений, и оно дает для электронов в нормальном состоянии этих атомов значения квантовых чисел n_k в наилучшем согласии с предложенной Бором теорией естественной системы элементов.

В принципиальном отношении необходимо еще подчеркнуть, что к разбиению n_k-подгрупп Бора, предлагаемому Стонером, надо относиться с осторожностью (по крайней мере в случае незаполненных подгрупп). Действительно, если в векторной модели, введенной в § 45, релятивистские ориентирующие силы, действующие на векторы отдельных электронов $s^{(p)}$ и $l^{(p)}$, невелики по сравнению с электрическими ориентирующими силами, действующими на векторы $s^{(p)}$ (или $l^{(p)}$), то при таком разбиении подгрупп общие по своей структуре термы будут расщепляться подобно тому, как простая и триплетная системы щелочноземельных металлов при релятивистской n_{k_1, k_2}-классификации каждого отдельного электрона распадается на две пары термов. Можно надеяться, что при дальнейшем распространении этой векторной модели также на случай нескольких эквивалентных электронов будут получены новые теоретические заключения о структуре термов в более сложных спектрах.

§ 48. Связь эффекта Зеемана с другими магнитными явлениями

В заключение мы кратко остановимся на связи эффекта Зеемана с другими магнитными явлениями. Среди них прежде всего следует назвать магнитомеханические эффекты. Ричардсон [218] первый указал на то, что, согласно представлениям электронной теории, в которой магнетизм атома объясняется наличием вращающихся электрических зарядов, всякое изменение намагниченности парамагнитного или ферромагнитного тела должно сопровождаться появлением вращательного механического момента. Действительно, можно себе представить, что при изменении направлений осей атомов, происходящем при намагничивании твердого тела, соответствующее изменение результирующего момента импульса всех этих атомов должно компенсироваться вращением твердого тела как целого.

Измеряя механический момент P магнитного твердого тела, возникающий при некоторой его намагниченности M, можно непосредственно определить отношение магнитного момента к механическому для отдельного атома, совпадающее с M/P. Так как при наших сегодняшних знаниях о строении атома мы не можем предполагать, что положительное электричество сколько-нибудь заметно участвует в возникновении магнетизма атома, то, согласно электронной теории, это отношение должно быть равно

$$\frac{M}{P} = \frac{e}{2m_0c},$$

[218] *O. Richardson*. Phys. Rev., 1908, 26. 248.

где e и m_0 — заряд и масса электрона. Действительно, Эйнштейн и де Гааз [219] сумели экспериментально доказать с помощью соответствующей установки появление вращательного момента ожидаемой величины при намагничивании.

С тех пор этот магнитный вращательный эффект подвергался рядом авторов [220] тщательному количественному изучению, и теперь можно считать твердо установленным экспериментальным фактом, что для железа и никеля отношение M/P не равно указанному выше классическому значению, а оказалось *точно вдвое большим*.

Аналогичное обстоятельство наблюдается для обратного эффекта — намагничивания тела при механическом вращении. Этот эффект можно сравнить с действием такого внешнего поля H, которое создает такую же намагниченность тела, как и механическое вращение с угловой скоростью ω. При этом движение электронов атома относительно жесткой решетки твердого тела считается полностью определенным. Тогда имеем

$$MH = P\omega,$$

где M и P — магнитный и механический моменты атома. Компенсируя внешним полем H намагниченность материала, создаваемую механическим вращением с известной угловой скоростью ω, и измеряя напряженность этого поля, можно опять определить отношение M/P. Открытие и количественное определение этого обратного магнитомеханического эффекта Барнетом [221] снова привели к значению M/P, точно вдвое большему классического.

Эту аномалию магнитомеханических эффектов можно, как показал Ланде [222], просто связать с аномалией эффекта Зеемана. Ведь анализ термов в эффекте Зеемана приводит к предположению о том, что в каждом квантовом состоянии отношение магнитного момента атома к механическому отличается от классического значения $e/2m_0c$ фактором расщепления g. Таким образом, результат магнитомеханических опытов означает, что в исследованных веществах атомы металла (возможно, ионизированные) находятся в состоянии с $g = 2$. Это значение $g = 2$ всегда встречается в s-термах нормальных мультиплетов. Поразительно, что в магнитомеханических опытах до сих пор никогда не были обнаружены какие-либо другие значения g, кроме $g = 2$.

В § 11 мы уже указывали на то, какое значение имеют опыты Штерна и Герлаха по отклонению атомных пучков в неоднородных магнитных полях. Эти опыты, которые дали прямое подтверждение квантования на-

---

219 *A. Einstein, W. de Haas.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, **17**, 152; 1916, **18**, 173. (См. также *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 363, 382.— *Ред.*)

220 *E. Back.* Ann. Phys., 1919, **60**, 109; *H. Arvidsson.* Phys. Z., 1920, **21**, 88; *A. P. Chattock, L. F. Bates.* Philos. Trans., 1922, **223**, 257; *W. Sucksmith, L. F. Bates.* Proc. Roy. Soc. London, 1923, **A104**, 499.

221 *J. S. Barnett.* Phys. Rev., 1915, **6**, 239; 1917, **10**, 7; Phys. Z., 1923, **24**, 14.

222 *A. Landè.* Z. Phys., 1921, **7**, 398; ср. также *A. Landè, E. Back.* Zeemaneffekt und Multipletstruktur, § 21.

правлений, позволяют непосредственно определять абсолютную величину зеемановских термов.

Перейдем теперь к обсуждению результатов прямых измерений парамагнитной восприимчивости в связи с квантовой теорией строения атома. Для этого сначала будем исходить из теории парамагнетизма Ланжевена [223]. Если отдельный атом (или молекула) имеет от природы отличный от нуля магнитный момент величиной M, то в отсутствие внешнего магнитного поля, если можно отвлечься от взаимодействия молекул, момент в целом все-таки будет равен нулю, так как все ориентации магнитных осей молекул будут равновероятными. Но если появится внешнее поле напряженностью H, то параллельному относительно поля положению осей молекул будет соответствовать меньшая энергия, т. е. в тепловом равновесии бóльшая вероятность, чем при антипараллельном положении. Вообще если Θ означает угол между осью атома и осью поля, то энергия атома в поле определяется выражением

$$E = -MH\cos\Theta.$$

Следовательно, вероятность того, что этот угол лежит между Θ и $\Theta + d\Theta$, в тепловом равновесии при температуре T, по Больцману, равна

$$dW = C\exp\left(\frac{MH}{kT}\cos\Theta\right)\sin\Theta\, d\Theta, \tag{94}$$

где постоянная C определяется из условия

$$\int\limits_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} dW = 1.$$

Если параметр MH/kT мал, то выражение для этой вероятности можно заменить следующим:

$$dW = \left(1 + \frac{MH}{kT}\cos\Theta\right)\frac{1}{2}\sin\Theta\, d\Theta. \tag{94'}$$

Таким образом, для среднего значения магнитного момента атома в направлении поля находим

$$\overline{M} = \int\limits_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} M\cos\Theta\, dW = \frac{M^2H}{kT}\int\limits_0^\pi \cos^2\Theta\,\frac{1}{2}\sin\Theta\, d\Theta.$$

Интеграл равен среднему значению $\overline{\cos^2\Theta}$ по всем ориентациям, т. е. $^1/_3$, и мы получаем

$$\overline{M} = \frac{1}{3}\frac{M^2H}{kT}.$$

---

[223] Ср. Handbuch der Physik, Bd. 15.

Для магнитной восприимчивости χ, равной отношению намагниченности единицы объема к напряженности внешнего поля, имеем

$$\chi = \frac{1}{3}\frac{M^2}{kT}N, \tag{95}$$

где N — число молекул в единице объема. В этой формуле Ланжевена содержится закон Кюри, утверждающий, что восприимчивость χ обратно пропорциональна температуре.

По этой формуле Ланжевена были вычислены магнитные моменты различных парамагнитных веществ (твердых тел, жидкостей и газов) из наблюдаемых значений магнитной восприимчивости. Вейсс [224] полагал, что на этом пути из произведенных им измерений можно сделать вывод, что магнитные моменты всех атомов и молекул, если они вообще отличаются от нуля, всегда кратны некоторой единице, в расчете на моль равной

$$M_W = 1123 \text{ абс. ед.}$$

Однако в квантовой теории предсказывается другая единица, а именно «магнетон Бора»:

$$M_B = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = 5584 \text{ абс. ед./моль.}$$

Так как момент импульса атома всегда равен целому или полуцелому числу единиц $h/2\pi$ ($P = jh/2\pi$), а отношение магнитного момента к механическому отличается от классического значения $e/2m_0c$ множителем Ланде g, то должно выполняться равенство

$$M = g_j M_B.$$

Если принять магнетон Бора за единицу, то магнитные моменты атомов должны быть простыми рациональными числами, так как значения g выражаются простыми рациональными числами. Отношение M_B/M_W равно 4,97.

Между тем многие факты говорили о том, что магнетону Вейсса вообще не отвечает никакая физическая реальность. Во-первых, в опытах (за исключением случая намагничивания твердых тел в условиях насыщения, где, однако, предположение Вейсса о параллельности магнитных осей всех атомов выглядит в высшей степени сомнительным) магнитный момент никогда не получался меньше магнетона Бора и часто даже оказывался равным очень большим числам магнетонов Вейсса (от 15 до 25). Во-вторых, правило, что все числа магнетонов должны быть целыми, кратными единице Вейсса, вовсе не является общим (например, для растворов солей кобальта измеренное число магнетонов равно 24,5). Наконец, с точки зрения квантовой теории численный множитель $^1/_3$ в формуле Ланжевена нельзя считать правильным для всех случаев, так что численные значения

---

[224] *P. Weiss*. Phys. Z., 1911, 12, 935. Современная точка зрения этого автора изложена в J. de phys., 1924, 5, 129.

магнитных моментов, определенные из наблюдений по этой формуле, в общем случае не имеют прямого физического смысла [225]. Действительно, если имеет место квантование направлений, то угол Θ принимает не все возможные значения, и среднее значение $\cos^2 \Theta$ в формуле Ланжевена уже не будет равным $^1/_3$. Поэтому мы полагаем, что единица Вейсса является совершенно случайной, лишенной физического смысла величиной. Если мы в дальнейшем и применяем ее частично при обсуждении результатов опыта, то делаем это только для того, чтобы сохранить связь с существующей литературой.

Строгая теория парамагнитной восприимчивости при наличии квантования направлений возможна пока только для одноатомных веществ в случае, если можно пренебречь силами взаимодействия между различными атомами. Пусть тогда j — квантовое число момента импульса (целое или полуцелое) и пусть магнитное число m пробегает значения (вместе с j целые или полуцелые) от $-j$ до $+j$. Тогда изменение энергии атома в поле при заданном m равно

$$E_m = -mg\ M_B\, H,$$

причем g означает фактор расщепления, M_B — магнетон Бора, поскольку $M_B H = h o_H$. Далее, составляющая магнитного момента, параллельная полю, при ориентации атома, разрешенной квантовой теорией, равна, очевидно, mgM_B. Теперь вместо непрерывного распределения Больцмана (94) мы будем иметь дискретное распределение

$$W_m = C \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = C \exp\left(m\frac{gM_BH}{kT}\right), \tag{96}$$

где постоянная C определяется условием

$$\sum_{m=-j}^{+j} W_m = 1.$$

Если произведение gM_BH мало́ по сравнению с kT, то можно опять положить

$$W_m = \frac{1}{2j+1}\left(1 + m\frac{gM_BH}{kT}\right), \tag{96'}$$

причем постоянная C определена указанным условием (она равна числу возможных значений m, т. е. $2j+1$). Поэтому для среднего момента

[225] На это обстоятельство впервые было указано В. Паули (Phys. Z., 1920 **21**, 615). Однако результаты, полученные в этой работе при применении теории к определению магнитных моментов парамагнитных газов NO и O_2, нельзя считать окончательными в количественном отношении. Не были учтены там и результаты, связанные с аномальным эффектом Зеемана. Дополнительные данные см. в работе: *A. Sommerfeld.* Z. Phys., 1923, 19, 221, а также в книге *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*)

атома в направлении поля получаем

$$\overline{M} = \sum_m W_m mgM_B = \frac{(gM_B)^2 H}{kT} \frac{1}{2j+1} \sum_{m=-j}^{+j} m^2.$$

Здесь значение суммы равно $j(j+1)(2j+1)/3$, так что имеем

$$\overline{M} = \frac{(gM_B)^2 H^3}{kT} j(j+1),$$

и для восприимчивости χ находим

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{(gM_B)^2 j(j+1)}{kT} N. \tag{97}$$

Следовательно, если мы введем *кажущийся* магнитный момент M', вычисляемый по первоначальной формуле Ланжевена (95) в соответствии с равенством

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{M'^2}{kT} N, \tag{95'}$$

то квантовая статистика, как видно из сравнения формул (95′) и (97), приводит к результату

$$M' = g\sqrt{j(j+1)}\, M_B. \tag{98}$$

Заметим, что приведенный выше энергетический вывод допускает также геометрическую интерпретацию, если ввести в каждом отдельном квантовом состоянии $\cos\Theta = m/j$ и истинный магнитный момент $M = gjM_B$. Тогда имеем $\overline{\cos^2\Theta} = \frac{1}{3} \frac{j+1}{j}$, и, подставляя это значение для $\overline{\cos^2\Theta}$ и значение момента $M = gjM_B$ в общую формулу

$$\overline{M} = \overline{\cos^2\Theta} \frac{M^2 H}{kT},$$

мы опять получаем результат, совпадающий с (98).

Простейший пример применения формулы (98) представлял бы одноатомный парамагнитный газ, например пар щелочных металлов, в котором квантование направлений и величина магнитного момента (один магнетон Бора) непосредственно установлены в опытах Штерна и Герлаха. В этом случае в формуле (98) следовало бы положить $g = 2$, $j = 1/2$, так что M' становится равным $\sqrt{3}M_B$. К сожалению, измерения парамагнитной восприимчивости для этого случая еще не произведены. Для двухатомных парамагнитных газов хорошо известны восприимчивости O_2 и NO, однако строгая теория для этого случая еще не построена.

В последнее время много говорят о применении рассматриваемой здесь теории к магнитным измерениям в растворах солей металлов. Эти соли в растворах диссоциированы, и именно магнитный момент иона металла

обусловливает здесь парамагнетизм раствора. Кажущийся момент иона M' вычисляется по формуле (95′) из измеренной восприимчивости после введения поправок на диамагнетизм аниона, степень диссоциации и, возможно, на образование комплексных ионов. Если этот магнитный момент подчиняется закону Кюри, то тем самым мы получаем доказательство, что он принадлежит только одному квантовому состоянию иона (нормальному состоянию), так как в противном случае равновесие между различными квантовыми состояниями иона металла, которым соответствуют также разные значения магнитного момента, должно было сдвигаться при изменении температуры.

Как уже было сказано в § 31 при обсуждении боровской теории периодической системы, результирующий момент импульса для конфигураций, соответствующих заполненным электронным оболочкам (оболочкам благородных газов, или оболочкам из восемнадцати электронов), всегда равен нулю ($j = 0$), а потому и результирующий магнитный момент тоже равен нулю. (Это согласуется с представлениями о заполнении оболочек, развитыми в § 47.) Для элементов, в которых не происходит заполнения внутренней оболочки, химические ионы в растворах имеют всегда заполненную конфигурацию (например, ионы щелочных и щелочноземельных металлов — конфигурацию благородных газов) и соответствующие растворы являются диамагнитными. Парамагнитные ионы в растворах солей образуют только элементы групп железа, палладия и платины, а также редкие земли[226]. Поэтому определение магнитных моментов ионов этих элементов представляло бы большой интерес, в частности для изучения процесса заполнения «промежуточных оболочек».

Применение формулы (98) для описания взятых из опыта значений M' возможно, очевидно, лишь в том случае, если для соответствующего иона известны значения g и j в нормальном состоянии. Поэтому самый надежный путь для проверки теории состоит в том, чтобы определить эти значения g и j из измерений эффекта Зеемана в соответствующих искровых спектрах. Это представляло бы интерес также потому, что заранее совершенно неизвестно, действительно ли в растворах существует квантование ионов по направлениям во внешнем поле, и только подтверждение формулы (98) могло бы свидетельствовать о квантовании ориентаций магнитных ионов в растворах. К сожалению, пока еще неизвестно ни одного случая, когда измерена парамагнитная восприимчивость раствора и в то же время изучены зеемановские термы искрового спектра соответствующего иона.

Поэтому сегодня при интерпретации магнитных измерений избирают еще очень шаткий путь специальных предположений относительно значений g и j. Сначала Эпштейн[227], Герлах[228] и в особенности Зом-

---

[226] Сводка значений кажущихся моментов M' ионов этих металлов, полученных из проделанных измерений, дана в работе: *B. Cabrera*. J. de phys., 1922, **3**, 443. См. также *W. Gerlach*. Ergebn. exakt. Naturwiss., 1923, **2**, 124. Для редких земель, кроме того, см.: *St. Meyer*. Phys. Z., 1925, **26**, 51.

[227] *P. Epstein*. Science, 1923, **57**, 532.

[228] *W. Gerlach*. Phys. Z., 1923, **24**, 275.

мерфельд[229] пытались показать, что наилучшее согласие формулы (98) с опытом для большого числа ионов группы железа получается, если положить $g = 2$ и выбрать разумные значения j в соответствии с правилом чередования Ридберга. Однако, как было подчеркнуто многими авторами, значение $g = 2$ едва ли может быть правильным в том объеме, в каком это предполагалось первоначально [230]. Наибольшего доверия заслуживают, пожалуй, соображения Хунда [231] о магнитных свойствах трехвалентных ионов редких земель. Весьма вероятно, что в этих ионах, кроме заполненных одно-, двух- и трехквантовой оболочек, содержатся только 4_4-электроны. Помимо этого предположения Хунд делает допущение о том, что значения g всегда «нормальные» [т. е. удовлетворяют формуле Ланде (51)], и применяет к рассматриваемому случаю «l-классификацию», а также изложенное в § 47 правило появления в атоме эквивалентных электронов. Конечно, ему затем приходится делать дальнейшие предположения о том, какие мультиплеты (значения s и l) располагаются глубже всего; хотя в отдельных случаях из этих предположений, возможно, бывают исключения, в общем они хорошо оправдываются.

Согласие полученных чисел с опытом в общем хорошее, и только в случаях Sm^{3+} и Eu^{3+} сделанные специальные предположения о нормальном состоянии, по-видимому, оказываются неправильными. То обстоятельство, что число магнетонов при возрастании атомного номера проходит через два максимума (между которыми лежит минимум в случае Sm и Eu), связано с разбиением 4_4-группы, по Стонеру, на две подгруппы 4_{43} и 4_{44}, причем заполнение первой из них должно заканчиваться именно на ионе Eu^{3+}.

Хотя мы еще не можем быть уверены в том, что наша интерпретация магнитных измерений правильна во всех отношениях, достигнутые до сих пор теоретические результаты внушают надежду, что будет, наконец, получено подтверждение магнетона Бора и, кроме того, будут выяснены отдельные стадии образования внутренних (промежуточных) электронных оболочек.

Наконец, укажем еще одно спектроскопическое явление, также имеющее значение для объяснения наблюдаемого эффекта Зеемана. Уже давно было известно, что многочисленные спектральные линии, особенно в спектрах тяжелых элементов, имеют *сверхтонкую структуру* в виде множества отдельных линий, так называемых сателлитов [232]. Эти сателлиты не укладываются в схему сложной структуры согласно известной нам систематике, и их появление, по-видимому, не связано простым образом с положением рассматриваемого элемента в периодической системе. Сверхтонкая структура проявляется также в эффекте Зеемана, и в таких случаях возникают зеемановские линии, совершенно непохожие на те, которые

---

229 *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1923, **24**, 360; Z. Phys., 1923, **19**, 221; Ann. Phys., 1924, **73**, 209.

230 См. по этому поводу *Я. Дорфман.* Z. Phys., 1924, **23**, 286; *И. Тамм.* Z. Phys., 1925, **32**, 582; *E. C. Stoner.* Philos, Mag., 1925, **49**, 1289.

231 *F. Hund.* Z. Phys., 1925, **33**, 885.

232 *H. Nagaoka, Y. Sugiura, T. Mishina.* Japan J. Phys., 1923, **2**, 121, 167; *R. W. Wood.* Philos. Mag., 1925, **50**. 761.

Таблица 19

Сравнение различных обозначений квантовых чисел

Настоящая работа	Работы Зоммерфельда	Работы Ланде
	I. Дублетные спектры	
$s=\frac{1}{2}$	$j_s\equiv s=\frac{1}{2}$	$R=s+\frac{1}{2}=1$
$r=2s+1=2$	$r=2j_s+1=2$	$r=2R=2$
$k=1,\ 2,\ 3,\dots$	$k=1,\ 2,\ 3,\dots$	$K=k-\frac{1}{2}=\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\dots$
$l=k-1$	$j_a\equiv l=k-1$	$K=l+\frac{1}{2}$
$j=l+\frac{1}{2}$ и $l-\frac{1}{2}$	$j=j_a+\frac{1}{2}$ и $j_a-\frac{1}{2}$	$I=j+\frac{1}{2}=K+\frac{1}{2}$ и $K-\frac{1}{2}$
$-j\leqslant m\leqslant j$	$-j\leqslant m\leqslant j$	$-I-\frac{1}{2}\leqslant m\leqslant I+\frac{1}{2}$
$m_s=\pm\frac{1}{2}$	—	$m_R\equiv m_s$
$-l\leqslant m_l\leqslant l$, $m=m_s+m_l$	—	$m_K\equiv m_l-\left(K-\frac{1}{2}\right)\leqslant m_K\leqslant$ $\leqslant\left(K-\frac{1}{2}\right)$
	II. Высшие нормальные мультиплеты	
s	$j_s\equiv s$	$R=s+\frac{1}{2}$
$r=2s+1$	$r=2j_s+1$	$r=2R$
l	$j_a\equiv l$	$L=l+\frac{1}{2}$
j	j	$I=j+\frac{1}{2}$
$\|s-l\|\leqslant j\leqslant s+l$	$\|j_s-j_a\|\leqslant j\leqslant j_s+j_a$	$\|R-L\|+\frac{1}{2}\leqslant I\leqslant R+$ $+L-\frac{1}{2}$
$-j\leqslant m\leqslant j$	$-j\leqslant m\leqslant j$	$-I-\frac{1}{2}\leqslant m\leqslant I+\frac{1}{2}$
$-s\leqslant m_s\leqslant s$	—	$m_R\equiv m_s,\ -\left(R-\frac{1}{2}\right)\leqslant$ $\leqslant m_R\leqslant R-\frac{1}{2}$
$-l\leqslant m_l\leqslant l$,	—	$m_L\equiv m_l,\ -\left(L-\frac{1}{2}\right)\leqslant$
$m=m_s+m_l$		$\leqslant m_L\leqslant L-\frac{1}{2}$

можно предсказать на основе систематики серий; эти линии появляются только в конце процесса превращения, аналогичного эффекту Пашена — Бака, при возрастании напряженности поля, когда зеемановское расщепление становится большим по сравнению с расстоянием между спутниками [233]. Определенные теоретические высказывания о природе этой сверхтонкой структуры станут возможными только после того, как она будет полностью разложена на спектральные термы, хотя некоторые предварительные результаты уже получены [234]. Однако некоторые признаки, видимо, свидетельствуют о том, что здесь речь идет о более тонкой структуре ядра, а именно о наличии у ядра отличного от нуля результирующего момента импульса [235].

Обзор обозначений термов и квантовых чисел

В табл. 19 содержится прежде всего сравнение обозначений, применяемых для квантовых чисел в этой работе (ср. § 35—40, 44—47) и в работах Зоммерфельда [236] и Ланде [237]. В дополнение к таблице следует еще отметить, что число k используется в теории Бора, объясняющей естественную систему элементов, и что при классификации рентгеновских спектров, аналогичных дублетным спектрам, для этого числа вводится обозначение k_1. Наряду с k Бор и Костер применяют еще число $k_2 = j + 1/2$, определяющее величину релятивистской поправки. В более сложных спектрах можно сопоставлять вообще каждому электрону, обозначаемому индексом (p), вектор $l^{(p)}$ (магнитно-нормальный) и вектор $s^{(p)} = 1/2$ (с удвоенным магнетизмом). Для нормальных мультиплетов целесообразно складывать сначала все векторы $s^{(p)}$ отдельных электронов в один вектор s, определяющий мультиплетность, а потом все векторы $l^{(p)}$ в один вектор l.

Для дублетных термов мы применяем обозначения: s; $p_{1/2}$; $p_{3/2}$; $d_{3/2}$, $d_{5/2}$; ..., причем индекс указывает значение j; обозначения Зоммерфельда: s, p_1, p_2; d_2, d_3; ...; обозначения Ланде: $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{p}_2$, $\mathfrak{p}_1$; $\mathfrak{d}_2$, $\mathfrak{d}_1$; ... Вслед за Расселом и Саундерсом используем для терма нормального мультиплета обозначения: ${}^rS_j$, ${}^rP_j$, ${}^rD_j$, где S, P, D, ... означают $l = 0, 1, 2, \ldots$ При этом, однако, мы применяем для четных мультиплетов, где число j — полуцелое, также полуцелые индексы, в то время как до сих пор часто использовали в этом случае целочисленные индексы, получаемые прибавлением $1/2$ к нашим индексам. Если для рассматриваемого терма известны символы $(n_k)^{(p)}$ для каждого из отдельных электронов атома, то они могут быть добавлены к символу Рассела — Саундерса [238]. Обозначения настоящей работы согласуются с обозначениями Зоммерфельда и Хунда [239]. Относительно обозначений Пашена для термов неона см. табл. 12, § 46.

---

[233] *H. Nagaoka, T. Takamine.* Philos. Mag., 1914, 27, 333; 1915, 29, 241; *E. Back.* Ann. Phys., 1923, 70, 333 (особенно стр. 366—369).

[234] *G. Joos.* Phys. Z., 1925, 26, 357; *R. C. Chenault, A. E. Ruark.* Philos. Mag., 1925, 50, 937.

[235] *W. Pauli.* Naturwissenschaften, 1924, 12, 741.

[236] *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, 4 Aufl. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры. М., 1956.— *Ред.*)

[237] *A. Landé, E. Back.* Zeemaneffekt und Multipletstruktur der Spektrallinien; *A. Landé.* Fortschritte der Quantentheorie. 2 Aufl., Dresden, 1926.

[238] Ср. *H. G. Grimm, A. Sommerfeld.* Z. Phys., 1926, 36, 36, особенно стр. 27, прим. 5.

[239] Ср. *F. Hund.* Z. Phys., 1926, 36, 657.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ*[1]

А. НЕРЕЛЯТИВИСТСКАЯ ТЕОРИЯ

§ 1. Принцип неопределенности и дополнительность[2]

Последний, решающий поворот в квантовой теории наступил благодаря открытию волн материи де Бройлем[3], развитию матричной механики Гейзенбергом[4] и появлению общего волновомеханического дифференциального уравнения Шредингера[5], позволившего связать оба эти круга идей. Построение основ теории было затем вчерне завершено открытием принципа неопределенности[6] Гейзенбергом и последовавшими принципиальными разъяснениями Бора[7].

Эти основы имеют непосредственное отношение к двойственной — корпускулярной и волновой — природе света и материи и приводят к давно, но тщетно искавшемуся решению проблемы непротиворечивого полного описания связанных с этим явлений. Решение это достигается ценой от-

---

* *Die allgemeinen Prinzipen der Wellenmechanik.*— In: Handbuch der Physik, Bd. 5, T. 1. S. Flügge (Hrsg.). 3. Aufl., Berlin, 1958, S. 1—168.

[1] Эта монография была уже опубликована во втором издании «Handbuch der Physik», Bd. 24. Teil. 1, 1933. (Русск. перев.: *В. Паули.* Общие принципы волновой механики. М.— Л., Гостехиздат, 1947.— *Ред.*) Здесь внесены некоторые небольшие изменения и опущены последние 30 страниц, вместо которых в этом издании помещаются обстоятельные статьи Ю. Швингера и Г. Чэллена. (Изъятые страницы, содержащие изложение квантования поля, в значительной степени перекрываются со статьями Гейзенберга и Паули, которые будут опубликованы в кн.: *В. Паули.* Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*)

[2] См. *В. Гейзенберг.* Физические принципы квантовой теории. М.— Л., ОНТИ, 1932; *N. Bohr.* Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin, 1931; Solvay-Kongreß, 1927; *L. de Broglie.* Introduction à l'étude de la mécanique ondulatoire. Paris, 1930. (Русск. перев.: *Л. де Бройль.* Введение в волновую механику. М.— Л., ОНТИ, 1934.— *Ред.*); *E. Schrödinger.* Vorlesungen über Wellenmechanik, Berlin, 1928.

[3] *L. de Broglie.* Ann. Phys., (10), 1925, 3, 22 (Thèses, Paris, 1924); Ср. *A. Einstein.* Berlin. Ber., 1925, S. 9. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., «Наука», 1966, стр. 489.— *Ред.*)

[4] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 33, 879; см. также *M. Born, P. Jordan.* Z. Phys., 1925, 34, 858; *M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan.* Z. Phys., 1926, 35, 557; *P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1925, **A109**, 642.

[5] *E. Schrödinger.* Ann. Phys., (4), 1926, 79, 361, 489, 734; 80, 437; 81, 108. Обзор этих работ см. в кн.: Abhandlungen zur Wellenmechanik. Leipzig, 1927.

[6] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1927, 43, 172.

[7] *N. Bohr.* Naturwissenschaften, 1928, 16, 245 (статья перепечатана также в кн.: *N. Bohr.* Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin, 1931).

каза от однозначной объективируемости явлений природы, т. е. отказа от классического пространственно-временнóго и причинного описания природы, которое существенно покоится на возможности однозначно разделить явление и средство его наблюдения.

Чтобы напомнить об известных трудностях, препятствующих одновременному использованию представлений о квантах и волнах света, рассмотрим в качестве примера точечный, приближенно монохроматический источник света, расположенный перед дифракционной решеткой (разрешающую способность которой для простоты будем считать бесконечно большой). Согласно волновой теории, свет, отклоненный решеткой, может попадать только на вполне определенные места, соответствующие разности хода в целое число волн света, исходящего из отдельных штрихов решетки. На основании *принципа суперпозиции*, подтверждаемого огромным экспериментальным материалом, мы можем предположить, что этот результат волновой теории соответствует действительности, и притом, что типично для такого рода явлений, также для сколь угодно слабых интенсивностей падающего излучения, а следовательно, и для отдельного излучающего атома. С корпускулярной же точки зрения это явление выглядит так: сначала в излучающем атоме происходит процесс испускания света, затем (спустя время, необходимое для распространения света) на дифракционной решетке — процесс рассеяния, связанный с наблюдаемой отдачей, и, наконец, в определенном месте свет поглощается. То обстоятельство, что за решеткой свет может попадать только в такие места, которые соответствуют определенным дискретным (вычисляемым по волновой теории) направлениям дифрагировавшего кванта, связано с присутствием *всех* атомов дифракционной решетки. Если мы теперь предположим, что существует также возможность определить, не оказывая влияния на процесс дифракции, на какое именно место дифракционной решетки попадает квант света, то придем к непреодолимым трудностям. Поведение светового кванта в каждый момент времени должно было бы зависеть от положений всех существующих атомов; однако в этом случае задания классического волнового поля было бы уже недостаточно, чтобы предсказать дальнейшие статистические свойства квантов. Ибо, как будет сейчас показано, не существует такого волнового поля, чтобы интенсивность его была равна нулю на всей решетке, за исключением одного-единственного ее штриха, и чтобы, кроме того, в нем были представлены только вполне определенные направления отклоненных лучей. С помощью волнового поля можно реализовать либо то, либо другое свойство. Во избежание противоречий с принципом суперпозиции необходимо потребовать, чтобы утверждение, что световой квант попал на данный штрих решетки и что остальные штрихи он определенно не задел, исключает влияние этих штрихов на наблюдаемую позади решетки дифракционную картину; в этом случае она должна выглядеть в точности так, как если бы существовал только один освещенный штрих.

Это требование, разумеется, не связано со специальным видом рассмотренного дифракционного опыта; оно допускает обобщение на всякий

интерференционный опыт. Ведь такой опыт всегда основан на том, что световые волны, проходящие разные пути и вследствие этого приобретающие разность фаз, снова встречаются в некотором месте. Необходимо постулировать, что если световой квант в некотором данном случае пошел по *одному* из этих путей и не пошел по другим путям, то это исключает всякую возможность наблюдения интерференционной картины, соответствующей волновой теории (см. также § 16).

Как уже говорилось, это требование содержится в другом, более общем, которое можно сформулировать следующим образом: *все* (*возможно, только статистические*) *свойства других* (*предшествующих или последующих*) *результатов измерений над световым квантом, которые могут быть предсказаны из знания какого-нибудь одного результата измерения, должны однозначно определяться заданием некоторого волнового поля, относящегося к этому результату измерения.* Это волновое поле должно быть таким, чтобы оно всегда могло быть получено суперпозицией плоских волн различного направления и разной длины. Поэтому его называют также волновым пакетом. Даже не проводя подробного анализа возможных результатов измерений над световым квантом, мы можем сказать, что информация о том, что квант света находится в некоторой пространственно-временно́й области, в сопоставленном ему волновом пакете должна выражаться в том, что волновые амплитуды заметно отличаются от нуля лишь внутри соответствующей пространственно-временно́й области. Запишем фазу плоской волны в комплексной форме

$$\exp\left[i\left(\sum_i k_i x_i - \omega t\right)\right], \tag{1.1}$$

где вектор $\mathbf{k}$ с компонентами k_i направлен по нормали к фронту волны и по абсолютной величине равен отношению 2π к длине волны λ (в дальнейшем будем называть его волновым вектором), тогда как ω означает «круговую частоту», равную частоте колебаний ν, умноженной на 2π. Частота ω есть однозначно-определенная природой волн функция k_1, k_2, k_3; в частности, для электромагнитных волн в пустоте имеем

$$\sum_i k_i^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \tag{1.2}$$

где c — универсальная постоянная (скорость света в пустоте). Важно, однако, заметить, что последующие заключения не зависят от специального вида функции $\omega(k_1, k_2, k_3)$. В самом общем случае каждую компоненту напряженного волнового поля можно представить в виде

$$u(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) \exp\left[i\left((\mathbf{kx}) - \omega t\right)\right] d^3k, \tag{1.3}$$

где $A(\mathbf{k})$ — функция k_1, k_2, k_3. С помощью элементарных рассуждений теперь можно показать, что если $u(\mathbf{x}, t)$ для фиксированного времени t заметно отличается от нуля только внутри пространственной области

с размерами Δx_1, Δx_2, Δx_3 и одновременно $A(\mathbf{k})$ отличается от нуля только внутри области «$\mathbf{k}$-пространства» с размерами Δk_1, Δk_2, Δk_3, то три произведения $\Delta x_i \Delta k_i$ не могут быть как угодно малыми, а должны быть, по меньшей мере, порядка единицы:

$$\Delta x_i \Delta k_i \sim 1. \tag{1.4}$$

О количественном уточнении этого соотношения и доказательстве его мы будем говорить позже. Аналогичное соотношение существует также между интервалом времени Δt, в течение которого $u(\mathbf{x}, t)$ заметно отличается от нуля для фиксированной пространственной точки x_1, x_2, x_3, и величиной интервала частот $\Delta\omega$, соответствующего упомянутой области $\mathbf{k}$-пространства, в которой содержатся в основном ненулевые значения $A(\mathbf{k})$. Здесь также справедливо соотношение

$$\Delta\omega\Delta t \sim 1. \tag{1.4'}$$

Из условия (1.4) непосредственно следует, что для волнового пакета шириной порядка расстояния между двумя штрихами решетки отклоненный пучок лучей обладает такой угловой шириной, что он захватывает два соседних дифракционных максимума, и дифракционная картина в действительности становится совершенно смазанной.

Так как измерения над световым квантом всегда производятся с помощью его взаимодействия с материальными телами, то из условий (1.4) и (1.4′), существенных для непротиворечивого объяснения явлений интерференции на основе корпускулярных представлений, можно в свою очередь делать выводы о материальных телах. Понятие о световых квантах было введено для того, чтобы вычислить обмен энергией и импульсом между светом и веществом. В предположении, что для этого обмена законы сохранения импульса и энергии выполняются строго (а ведь энергия и импульс вообще определяются только этими законами), этот обмен, как известно, описывается правильно, если наделить световой квант импульсом $\mathbf{p}$ в направлении его распространения, по абсолютной величине равным $\hbar\omega/c$, и энергией $\hbar\omega$, причем $\hbar$ — постоянная Планка h, деленная на 2π. Принимая во внимание определение вектора $\mathbf{k}$ и соотношение (1.2), это можно записать и так:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \qquad E = \hbar\omega. \tag{I}$$

Тогда из соотношений (1.4), (1.4′) следует, что координата светового кванта (в некоторый данный момент времени) не может быть определена одновременно с импульсом, а энергия — совместно с моментом времени, в который световой квант проходит данное место, причем справедливы соотношения:

$$\Delta p_i \Delta x_i \sim \hbar, \qquad \Delta E \Delta t \sim \hbar. \tag{II}$$

Это и есть соотношения неопределенности, впервые сформулированные Гейзенбергом; приведенный здесь вывод их принадлежит Бору. Но между

световым квантом и материальным телом может происходить взаимодействие (например, в процессе рассеяния), когда их положения в пространстве-времени совпадают, т. е. когда интервалы Δx и Δt для кванта и тела одинаковы. Если бы значения p_i и E для материального тела и после взаимодействия было возможно измерить точнее, чем это соответствует условию (II), то и для светового кванта с помощью законов сохранения можно было бы получить сведения о Δp_i и ΔE более точные, чем это допускается условием (II). *Таким образом, если считать, что строго справедливы соотношения (II) для светового кванта, а также законы сохранения энергии и импульса при взаимодействии кванта с материальными телами, то эти соотношения неопределенности должны носить всеобщий характер и выполняться не только для светового кванта, но и для материальных тел любого вида* (как для электронов и протонов, так и для макроскопических тел).

Простейшая интерпретация этого *общего* ограничения применимости классических корпускулярных представлений, к которому мы пришли указанным выше способом, заключается в гипотезе, что обычная материя также обладает волновыми свойствами, причем и здесь волновой вектор и частота волны определяются соотношениями (I), которые теперь считаются уже универсальными. *Существование дуализма волн и частиц и справедливость соотношений (I) также и для материи* — в этом, собственно, и заключается содержание гипотезы де Бройля о волнах материи, гипотезы, получившей столь блестящее подтверждение в опытах по дифракции пучков частиц (заряженных и незаряженных) на кристаллической решетке.

Необходимость универсального корпускулярно-волнового дуализма для общего непротиворечивого описания явлений можно хорошо проиллюстрировать на рассмотренном выше примере дифракции светового кванта на решетке. Действительно, с первого взгляда можно было бы подумать, что для приближенного определения места попадания светового кванта на решетку пригоден следующий способ. Представим себе, что решетка состоит из неких подвижных частей, и посмотрим, какая из частей испытывает отдачу от светового кванта; тогда можно было бы считать, что световой квант попал именно на эту часть. Подобное экспериментальное устройство в самом деле возможно; однако неверно было бы думать, что явление дифракции на нем будет таким же, как в случае, когда части решетки соединены друг с другом жестко. Прежде всего импульс упомянутых выше частей решетки до попадания в нее светового кванта должен обладать неточностью заведомо меньшей, чем переданный световым квантом импульс отдачи Δp_i, для того чтобы последний мог быть наблюдаемым. Но теперь выступает волновая природа частей решетки и, согласно соотношениям (II), появляется неопределенность $\Delta x_i > \hbar/\Delta p_i$ положения частей решетки относительно друг друга. Величина ее именно такова, что результирующее явление дифракции происходит так, как если бы существовала только та часть решетки, на которую попал световой квант.

Все, что до сих пор было сказано о дифракции световых квантов, справедливо также для дифракции волн материи. Только связь между частотой и волновым числом, которая для световых квантов определяется соотношением (1.2), для волн материи будет другой. Согласно релятивистской механике, между энергией и импульсом материальной точки существует соотношение

$$\frac{E^2}{c^2} = m^2c^2 + \sum_i p_i^2, \tag{1.5}$$

где m — масса покоя частицы.

Отсюда в соответствии с (I) для волн следует

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{m^2c^2}{\hbar^2} + \sum_i k_i^2 = \frac{\omega_0^2}{c^2} + \sum_i k_i^2, \tag{1.5'}$$

где

$$\omega_0 = \frac{mc}{\hbar}. \tag{1.6}$$

Связь (I) между вектором энергии-импульса и частотно-волновым вектором *релятивистски инвариантна*, ибо величины $(\mathbf{p}, iE/c)$, как и величины $(\mathbf{k}, i\omega/c)$, образуют четырехмерный вектор; по той же причине инвариантны и соотношения (1.5) и (1.5′). Для $m = 0$ эти соотношения переходят в соответствующие законы для энергии и импульса светового кванта.

Не только энергию и импульс, но и *скорость частицы* можно связать с простой характеристикой волны, сопоставленной частице; именно, как показал де Бройль, скорость частицы равна *групповой скорости волны*. Действительно, скорость частицы определяется выражением[8]

$$dE = \sum_i v_i \, dp_i,$$

или

$$v_i = \frac{\partial E}{\partial p_i}; \tag{1.7}$$

групповая же скорость определяется как

$$v_i = \frac{\partial \omega}{\partial k_i}, \tag{1.7'}$$

и согласно соотношению (I) оба выражения совпадают. Важное значение этого обстоятельства состоит в том, что в тех случаях, когда можно пре-

[8] Заметим, что это выражение для групповой скорости дает также правильную связь между фазовой и лучевой скоростями в случае диспергирующих кристаллов. Поскольку волновая нормаль и луч имеют здесь не одно и то же направление, то скорость $\mathbf{v}$ также непараллельна $\mathbf{k}$, но соотношение (1.7′) остается справедливым и в этом случае.

небрегать дифракционными явлениями, волновые пакеты движутся вдоль классических механических траекторий, а в рассматриваемом здесь случае свободного движения, следовательно,— по прямолинейным траекториям (см. § 4). Впрочем, в случае закона (1.5) имеем

$$v_i = \frac{\partial E}{\partial p_i} = \frac{c^2 p_i}{E}, \tag{1.5a}$$

следовательно, $p_i = \frac{E}{c^2} v_i$, и, подставляя это значение в (1.5), получаем:

$$\frac{E^2}{c^2}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m^2c^2,$$

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \tag{1.5б}$$

$$p_i = \frac{mv_i}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Это — известные выражения для энергии и импульса через скорость.

В очень важном для дальнейшего *нерелятивистском случае*, когда $|p| \ll mc$, имеем

$$\frac{E}{c} = \sqrt{m^2c^2 + \sum_i p_i^2} = mc\left(1 + \frac{1}{2m^2c^2}\sum_i p_i^2\right),$$

или

$$E = mc^2 + \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2, \tag{1.8}$$

а следовательно, также

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2m}\sum_i k_i^2. \tag{1.8'}$$

Заметим еще (о чем подробно будет сказано в § 18), что в соответствии с опытом мы взяли при извлечении квадратного корня положительный знак для E и ω; однако формально можно было бы также положить

$$E = -\left(mc^2 + \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2\right). \tag{1.9}$$

Если мы ограничимся первой возможностью, то, перенося начало отсчета энергии, целесообразно ввести

$$E' = E - mc^2, \qquad \omega' = \omega - \omega_0. \tag{1.10}$$

Тогда имеем:

$$E' = \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2,$$

$$\omega' = \frac{\hbar}{2m}\sum_i k_i^2, \qquad (1.11)$$

$$v_i = \frac{p_i}{m} = \frac{\hbar k_i}{m},$$

следовательно,

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{2\pi\hbar}{mv}, \qquad (1.12)$$

где v — абсолютная величина скорости. Это и есть известная формула де Бройля для длины волн материи.

Соотношения неопределенности (II) для материи показывают, что классическая кинематика материальной точки не может применяться без ограничений даже в случае свободного движения. Ведь эти соотношения содержат утверждение, что всякое точное знание положения частицы одновременно имеет следствием принципиальную неопределенность, а не только незнание импульса, и наоборот. Различие между (принципиальной) *неопределенностью* и *незнанием* и взаимосвязь этих двух понятий имеют решающее значение для всей квантовой теории. Подробнее это можно пояснить на примере экспериментального устройства, в котором световой квант имеет возможность проходить через два отверстия и создавать (статистически усредненную при многократном повторении опыта) дифракционную картину на расположенном за ними экране. В этом случае имеется неопределенность, через какое отверстие пролетел световой квант. Если же, напротив, имеется экспериментальное устройство, в котором для светового кванта открыто заведомо только одно отверстие, но при этом нельзя определить, какое именно из двух, то мы говорим: неизвестно, через какое отверстие пролетел световой квант. Очевидно, в последнем случае дифракционная картина получается сложением интенсивностей (возможно, умноженных на весовые множители) дифракционных картин для отдельного отверстия. Обобщая, мы можем сказать: *при неопределенности некоторого свойства системы при определенном устройстве* (*при определенном состоянии системы*) *всякая попытка измерить это свойство уничтожает* (*хотя бы частично*) *влияние прежних сведений о системе на* (*возможно, статистические*) *предсказания о позднейших возможных результатах измерений*. Поэтому мы вправе сказать, что в этом случае измерение переводит систему в новое состояние. При этом, впрочем, часть воздействия измерительного аппарата на систему сама остается опять неизвестной.

Таким образом, чтобы определить положение частицы и ее импульс, необходимо использовать *взаимно исключающие экспериментальные устройства*. Для определения положения всегда имеются закрепленные

в пространстве части аппаратуры (масштабы, часы, диафрагмы), на которые передается неопределенная величина импульса; приборы для измерения импульса не позволяют точно следить за частицей в пространстве-времени. Не принесло бы никакой пользы, если бы мы определили положение частицы заранее. Воздействие на систему со стороны прибора, измеряющего импульс (положение), таково, что в пределах, задаваемых соотношениями неопределенности, использование прежних сведений о положении (импульсе) для предсказания результатов позднейших измерений положения (импульса) утрачивает свой смысл. Когда по этой причине возможность использования *одного* классического понятия исключает возможность пользоваться *другим* понятием, мы, вместе с Бором, называем эти два понятия (например, координату и импульс частицы) *дополнительными*. По аналогии с термином «теория относительности» современную квантовую теорию можно было бы поэтому называть также «теорией дополнительности».

Мы увидим, что для этой «дополнительности» нет аналога в классической теории газов, которая тоже имеет дело со статистическими закономерностями [9]. Ведь эта теория не содержит в себе утверждения, оправдываемого только конечностью кванта действия, что сведения, получаемые о системе предшествующими измерениями, в результате новых измерений должны при известных условиях непременно утрачиваться, т. е. не смогут быть вновь использованы. (Это утверждение обусловливает, впрочем, также существенное отличие новой теории от теории Бора, Крамерса и Слетера.) Как уже говорилось, тем самым утрачивается однозначная объективность физических явлений, а значит, и возможность их причинного описания в пространстве и времени. Если все же необходимо описание этих явлений, то надо сделать *выбор* границы раздела между явлением и средствами наблюдения, выбор произвольный, никак не связанный с описываемой (или наблюдаемой) системой (см. § 9).

В дальнейшем будет показано, как при этой ситуации можно установить непротиворечивым образом *статистические* характеристики состояний и *статистические* закономерности.

§ 2. Измерение положения и импульса

Чтобы охарактеризовать состояние материальной частицы более детально, необходимо прежде всего исследовать, в какой мере понятия положения и импульса сохраняют свой смысл вне области применимости классической механики. Прежде всего, что касается положения частицы, то для его определения нам нужно некоторое действие частицы, совер-

[9] С другой стороны, Н. Бор в фарадеевской лекции (*N. Bohr*. J. Chem. Soc., 1932, **134** 349, особенно стр. 376 и 377) указал на то, что и в классической статистической механике, правда, в несколько ином смысле, можно говорить о дополнительности знания микроскопического движения молекул, с одной стороны, и макроскопической температуры системы — с другой. (См. *Н. Бор*. Избранные научные труды, т. 2. М., «Наука», 1971, стр. 102, 103.— *Ред.*)

шаемое ею лишь тогда, когда она находится в некоторой заданной точке. Такое действие, которое может, впрочем, совершаться как электрически заряженными элементарными частицами, так и макроскопическими телами, к счастью, у нас есть, это — рассеяние света. Представим себе, например, что плоскость (x, y) освещается цугом волн ограниченной протяженности, и притом так, что некоторая заданная точка (x_0, y_0) этой плоскости освещается в определенный момент времени t_0. Этот момент определяется с погрешностью Δt, которая не может быть меньше $1/\nu$, где ν — средняя частота света. Однако, используя свет возможно более короткой длины волны, мы можем соответственно уменьшать Δt. Пусть далее интенсивность света настолько велика, что хотя бы один квант практически обязательно испытает рассеяние частицей, если на нее попадет пучок света. Тогда можно использовать какое-нибудь оптическое увеличительное устройство (камеру-обскуру, лупу, микроскоп), чтобы с помощью грубого макроскопического определения места действия рассеянного кванта найти точное положение материальной частицы. Причем для этой цели достаточно наблюдать только один квант света. Пределы точности определения положения задаются при этом всегда оптической разрешающей способностью, обусловленной эффектами дифракции в соответствии с классической волновой оптикой. Так, например, известно, что для микроскопа предельная точность изображения Δx определяется формулой

$$\Delta x \sim \frac{\lambda'}{\sin \varepsilon}, \tag{2.1}$$

где λ' — длина волны рассеянного света, которая может отличаться от длины волны падающего света, а ε — половина апертуры объектива. Направление рассеянного кванта внутри угла ε следует при этом считать принципиально неопределенным, так что x-компонента импульса материальной частицы после столкновения имеет неопределенность

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\lambda'} \sin \varepsilon, \tag{2.2}$$

откуда сразу следует подтверждение соотношения неточностей

$$\Delta p_x \Delta x \sim \hbar.$$

Но мы хотим еще обсудить, с какой вообще точностью возможно определить положение в нашем мысленном эксперименте. Согласно соотношению (2.1) для увеличения точности, очевидно, выгодно сделать длину волны рассеянного света как можно короче. Если бы рассеянный свет имел такую же длину волны, как и падающий, то точность измерения положения можно было бы повышать беспредельно, выбирая длину волны света как угодно малой. Одновременно можно было бы, как уже говорилось, сделать как угодно малой и длительность измерения положения. Однако вследствие эффекта Комптона частота рассеянного света изменяется на величину, определяемую законами сохранения энергии и импуль-

са. Это приводит к следствию, что даже в пределе $\nu \to \infty$ ($\lambda = c/\nu \to 0$) частота рассеянного излучения ν' не может быть больше некоторой конечной величины. Если $\mathbf{p}$ — импульс и $E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$ — энергия материальной частицы до процесса рассеяния, то в этом пределе, дающем для ν' максимальное, а для $\lambda' = c/\nu'$ минимальное значение, имеем:

$$\begin{aligned} \nu' &\sim \frac{E}{h} = \frac{m_0c^2}{h}\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \\ \lambda' &\sim \frac{hc}{E} = \frac{h}{mc}\sqrt{1 - v^2/c^2}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

(При этом очень малые углы не рассматриваются, так как из соображений геометрии они непригодны для определения положения [10]). Таким образом, для максимальной точности определения положения *с помощью обсуждаемого здесь эксперимента* — наблюдения рассеяния светового кванта с помощью оптического инструмента — мы получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \Delta x &\sim \frac{hc}{E} = \frac{h}{mc}\sqrt{1 - v^2/c^2}, \\ \Delta t &\sim \frac{1}{\nu'} \sim \frac{h}{E} = \frac{h}{mc^2}\sqrt{1 - v^2/c^2}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Последнее выражение следует из того, что длительность процесса рассеяния, т. е. время, в течение которого может происходить взаимодействие между световым квантом и материальной частицей, никак не может быть существенно меньше периода колебаний падающего и рассеянного излучения. Продолжительность процесса измерения положения имеет важное значение потому, что она дает возможность использовать результат измерения для предсказания результатов последующих измерений. Действительно, повторяемость измерения положения в более поздний момент времени существует в следующем смысле. Если по истечении времени τ мы снова будем определять положение, то, хотя результат этого определения в отдельном единичном случае предсказать нельзя, в среднем, при многократном повторении опытов, мы все же получим некоторое среднее положение $\bar{x}(t_0 + \tau)$ с некоторой средней ошибкой $\Delta = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$. Тогда, уменьшая τ, мы можем сделать как угодно малыми обе разности $\bar{x}(t_0 + \tau) -$

[10] Например, для случая, когда падающее излучение антипараллельно, а рассеянное излучение параллельно первоначальному направлению движения, из закона сохранения энергии и импульса следует

$$\nu' = \nu\frac{E + cp_x}{2h\nu - cp_x + E}$$

и, значит, для $h\nu \gg E$

$$\nu' \sim \frac{E + cp_x}{2h} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{v_x}{c}\right)\frac{mc^2}{h}\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

— $\bar{x}(t_0)$ и $\Delta(t_0+\tau)-\Delta(t_0)$. Если бы момент времени первого определения положения оставался совершенно неопределенным, то это определение нельзя было бы использовать для предсказания результатов какого-либо другого измерения положения, и в этом смысле оно не представляло бы физического интереса.

Граница точности определения положения, задаваемая соотношениями (2.4), имеет значение разве что для атомных ядер и электронов, так как уже для атома как целого размеры в общем больше, чем величина h/mc для него. Имеет ли, далее, эта граница для названных частиц принципиальное значение[11] или же косвенными методами ее можно обойти,— решить, пользуясь элементарными соображениями, нельзя. Это всецело зависит от того, на каких основах возможно успешное построение релятивистской квантовой механики. Кроме того, чтобы не слишком усложнять проблему и не выходить за пределы наших современных знаний, мы даже еще не обращали особого внимания на атомистическую структуру масштабов и часов; поэтому мы намеренно не учитываем здесь возможных ограничений, относящихся к существованию произвольно малых диафрагм, линз или зеркал. Мы подчеркиваем здесь прежде всего *положительное* утверждение, что понятие координаты материальной частицы в определенный момент времени имеет смысл и за пределами применимости классической механики. Ведь определение координаты, возможно, во всяком случае, с точностью, большей, нежели длина волны материи

$$\lambda_m=\frac{h}{|p|}=\frac{h}{mv}\sqrt{1-v^2/c^2},$$

так как в соответствии с (2.4)

$$\Delta x\sim\lambda_m\frac{v}{c}\,. \tag{2.5}$$

Следовательно, по крайней мере в нерелятивистской квантовой механике, где $v\ll c$, естественным является следующее предположение. *В каждом состоянии системы, прежде всего для случая свободной частицы, во всякий момент времени t существует вероятность $W(x_1, x_2, x_3; t)\,dx_1dx_2dx_3$ того, что частица находится внутри элемента объема $dx_1dx_2dx_3$ в окрестности точки x_1, x_2, x_3.*

Это основное предположение вовсе не очевидно и не является прямым следствием соотношений неопределенности (II). Это следует из того, что в случае светового кванта подобное указание его местоположения вне границ применимости геометрической оптики лишено смысла. Положение светового кванта нельзя определить с ошибкой, меньшей длины волны света, и за время, меньшее периода световых колебаний. Поэтому не существует плотности световых квантов со свойствами, аналогичными свойствам плотности материи[12]. Вообще аналогия между светом и материей

---

[11] Эта точка зрения защищалась Ландау и Пайерлсом (*L. Landau*, *R. Peierls*. Z. Phys., 1931, 69, 56).

[12] В литературе, даже в некоторых учебниках, по этому поводу часто встречаются неверные утверждения.

заходит совсем не так далеко, как это кажется с первого взгляда. Напротив, она полностью исчерпывается фундаментальными соотношениями (I) между энергией и частотой, импульсом и волновым вектором, справедливыми как для световых квантов, так и для материальных частиц.

В формулировке основного предположения пространство и время неравноправны, так как подразумевается, что пространственные координаты можно определить лишь с ошибкой dx_i, а временну́ю координату — точно [13]. В действительности, как мы видели, этот момент времени можно фиксировать с погрешностью, не меньшей $\Delta t = \Delta x/c$, если ошибка в определении координаты по порядку величины составляет Δx. Только в предельном случае нерелятивистской квантовой теории, где скорость света считается бесконечно большой, разумно пренебречь при фиксированном Δx длительностью промежутка времени Δt, что математически и означает приравнивание Δt нулю.

Мы переходим теперь к определению импульса частицы. Для этого, согласно Бору, также можно использовать рассеяние светового кванта частицей, так как эффект Доплера для излучения, рассеянного в некотором определенном направлении (вместе с известной частотой и известным направлением падающего излучения), позволяет найти скорость материальной частицы. Поскольку точность определения ν' ограничивается конечной продолжительностью T взаимодействия между светом и материей в соответствии с соотношением

$$\Delta\nu' = \frac{1}{T}, \tag{2.6}$$

в этом случае — в противоположность тому, что было бы при определении координаты,— выгодно выбирать эту продолжительность большой. Рассмотрим для простоты подробнее случай, когда материальная частица до процесса рассеяния движется в направлении $+x$, так что заранее уже известно, что $p_y = p_z = 0$. Пусть на частицу попадает свет в направлении $-x$, который рассеивается в направлении $+x$. Тогда имеем

$$-\frac{h\nu}{c} + p_x = p'_x + \frac{h\nu'}{c},$$

или

$$p'_x = p_x - \frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c}, \tag{2.7}$$

[13] На это обстоятельство особенно указывал Шредингер (*E. Schrödinger*. Berl. Ber., 1931, S. 238). В этой связи он подчеркивал также, что часы идеальные, т. е. точно показывающие время, должны обладать бесконечно большой неопределенностью энергии, а следовательно, и бесконечно большой энергией. По нашему мнению, это вовсе *не означает*, что использование обычного понятия времени в квантовой механике привело бы к противоречиям, поскольку к таким идеальным часам можно найти как угодно близкое приближение. Представим себе, например, очень короткий (в пределе бесконечно короткий) цуг световых волн, описывающий замкнутый путь (при наличии соответствующих зеркал). Конечно, при этом, как уже подчеркивалось, мы еще не обсуждали вопроса, существуют ли такие зеркала.

а также
$$h\nu - h\nu' = E - E'. \tag{2.8}$$

Так как частота ν задана, то, зная точно ν', мы могли бы точно определить p_x (и p_x'). Чтобы найти связь неточности импульса p_x и неточности частоты ν' (Δp_x и $\Delta\nu'$), мы должны сначала вычислить из (2.8) $\partial\nu'/\partial p_x$, считая p_x' согласно (2.7) функцией p_x и ν' при фиксированном значении ν. Принимая во внимание соотношения (справедливые также в релятивистском случае)
$$\frac{\partial E'}{\partial p_x'} = v_x', \qquad \frac{\partial E}{\partial p_x} = v_x,$$
находим:
$$-h\frac{\partial\nu'}{\partial p_x} = v_x'\left(1 - \frac{h}{c}\frac{\partial\nu'}{\partial p_x}\right) - v_x, \qquad h\frac{\partial\nu'}{\partial p_x}\left(1 - \frac{v_x'}{c}\right) = v_x - v_x'.$$

Для неточности отсюда сначала получаем
$$h\Delta\nu' = \frac{(v_x - v_x')}{1 - v_x'/c}\Delta p_x.$$

Но скорость v_x' для малых ν почти совпадает с v_x, при возрастании же ν — убывает, затем становится отрицательной и для очень больших ν в конце концов переходит в $-c$. Значит знаменатель $1 - v_x'/c$ возрастает при этом от $1 - v_x/c$ до 2, так что по порядку величины всегда имеем
$$h\Delta\nu' \sim (v_x - v_x')\,\Delta p_x, \tag{2.9}$$
и, таким образом, согласно (2.6)
$$\Delta p_x \sim \frac{h}{(v_x - v_x')\,T}. \tag{2.10}$$

С другой стороны, для принципиальной неопределенности положения частицы после процесса получаем
$$\Delta x \sim (v_x - v_x')T,$$
так как нельзя определить, в какой момент времени внутри интервала T частица изменяет свою скорость. Следовательно, мы находим, что опять подтверждается соотношение неопределенности
$$\Delta p_x \Delta x \sim h.$$

Уравнение (2.10), сверх этого, показывает, что импульс частицы можно было бы определить даже в течение сколь угодно короткого времени, если бы (определенное) изменение скорости частицы в процессе могло стать как угодно большим. В действительности же оно не может быть больше $2c$, так что по порядку величины имеем
$$\Delta p_x \sim \frac{h}{c\Delta t}. \tag{2.11}$$

Вместо T мы написали здесь Δt, чтобы указать, что T означает также неопределенность момента времени, в который была реализована величина импульса p_x. Впрочем результаты (2.10) и (2.11), если их рассматривать как нижнюю границу ошибки Δp_x, не зависят от частных предположений на счет направления луча света и скорости вещества.

Для свободных частиц ограничение точности измерения импульса из-за конечного значения T несущественно, так как импульс частицы в этом случае является постоянным во времени. Поэтому мы можем сделать предположение: *в каждом состоянии системы, прежде всего для свободной частицы, существует вероятность* $W(p_1, p_2, p_3)dp_1dp_2dp_3$ *того, что в области* $dp_1dp_2dp_3$ *импульс частицы обладает компонентами* p_1, p_2, p_3. (В случае свободного излучения это предположение, очевидно, справедливо и для светового кванта.)

Впрочем, помимо ограничения точности соотношением (2.10), измерения импульса отличаются отсутствием «повторяемости», так как они сопровождаются при определенных обстоятельствах большим, хотя и *известным*, изменением импульса. Только если взять продолжительность измерения T настолько большой, что при заданном Δp_x можно сделать малой также разность $\overset{*}{p}_x - p_x$ (случай, когда падающее излучение длинноволновое), второе измерение импульса, выполненное сразу вслед за первым, воспроизведет снова первый результат. Однако во всех случаях, даже при кратковременных измерениях, результат последующего измерения импульса можно предсказать на основании предшествующего измерения. Это обстоятельство имеет важное значение для проблемы измерения импульса связанных частиц, поскольку в этом случае, как мы увидим, в нашем распоряжении для измерения имеется лишь ограниченный промежуток времени.

§ 3. Волновая функция свободной частицы

Рассмотрим теперь, какие основные предположения, согласующиеся с соотношениями неопределенности (II) и волновыми свойствами материи, надо сделать о вероятностях координат частицы $W(x_1, x_2, x_3)$ и ее импульсов $W(p_1, p_2, p_3)$. При этом ограничимся сначала нерелятивистской областью, когда скорость частицы мала по сравнению со скоростью света, а частота волны связана с ее волновым вектором $\mathbf{k}$ соотношением

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2m}\sum_i k_i^2. \qquad (1.8')$$

Правда, ограничиваясь нерелятивистской областью, мы сразу же исключаем из рассмотрения световые кванты. Связанные с этим вопросы будут обсуждены только в следующем разделе. Итак, возьмем функции $\psi(\mathbf{x}, t)$, построенные аналогично функциям (1.3):

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}}\int A(\mathbf{k})\exp\{i[(\mathbf{kx}) - \omega t]\}\, d^3k, \qquad (3.1)$$

причем k и ω удовлетворяют соотношению (1.8′) и потому всегда положительны. Множитель $1/\sqrt{(2\pi)^3}$, как выяснится позже, вводится для удобства. Образуем далее комплексно-сопряженную функцию

$$\psi^*(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int A^*(\mathbf{k}) \exp\{-i[(\mathbf{kx}) - \omega t]\} d^3k. \qquad (3.1^*)$$

Подставляя, в соответствии с (I), в (3.1), (3.1*) вместо $\mathbf{k}$ и ω импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ и энергию частиц $E = \hbar\omega$, можем записать эти соотношения в виде:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int A(\mathbf{p}) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}[(\mathbf{px}) - Et]\right\} d^3p, \qquad (3.1')$$

$$\psi^*(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int A^*(\mathbf{p}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[(\mathbf{px}) - Et]\right\} d^3p. \qquad (3.1^*)$$

[Здесь $A(\mathbf{p})$ и $A(\mathbf{k})$ отличаются таким численным множителем, что $|A(p)|^2 dp_1 dp_2 dp_3 = |A(k)|^2 dk_1 dk_2 dk_3$]. Вводя функцию

$$\varphi(\mathbf{p}) = A(\mathbf{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \qquad (3.2)$$

удовлетворяющую уравнению

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = E\varphi = \left(E_0 + \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right)\varphi, \qquad (3.3)$$

запишем наши соотношения также в виде:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \varphi(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{px})} d^3p, \qquad (3.1'')$$

$$\psi^*(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \varphi^*(\mathbf{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{px})} d^3p. \qquad (3.1''^*)$$

Обращение этих соотношений по интегральной теореме Фурье дает

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \psi(\mathbf{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{px})} d^3x, \qquad (3.4)$$

или

$$A(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \psi(\mathbf{x}, t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}[(\mathbf{px}) - Et]\right\} d^3x, \qquad (3.4')$$

$$A(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \psi(\mathbf{x}, t) \exp\{-i[(\mathbf{kx}) - \omega t]\} d^3x. \qquad (3.4'')$$

Далее выполняется условие полноты

$$\int \psi^*\psi d^3x = \int \varphi^*\varphi d^3p = \int A^*A d^3p, \qquad (3.5)$$

которое оправдывает также выбор численного множителя в формулах (3.1) и (3.1′).

Легко видеть, что в силу (1.8′) эти функции удовлетворяют дифференциальным уравнениям:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left(E_0-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\psi, \tag{3.6}$$

$$+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=\left(E_0-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)\psi^*, \tag{3.6*}$$

причем, как в (1.6),

$$E_0=\hbar\omega_0=mc^2,$$

а Δ — оператор Лапласа. Однако формула (3.1) дает общее [14] решение дифференциального уравнения (3.6), если для каждой парциальной волны, входящей в (3.1), выполняется соотношение (1.8′). Это соотношение, согласно (I), получается из формулы классической механики для энергии и импульса частицы

$$E=E_0+\frac{1}{2m}\sum_i p_i^2. \tag{1.8}$$

Формально уравнение (3.6) следует непосредственно из (1.8), если ввести операторы [15]

$$\hat{E}=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \hat{p}_i=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}, \tag{3.7}$$

действующие на функции координат и времени, и затем заменить (1.8) на операторное уравнение

$$\hat{E}\psi=\left(E_0+\frac{1}{2m}\sum_i \hat{p}_i^2\right)\psi, \tag{3.8}$$

тождественное уравнению (3.6). Это операторное уравнение, кроме того, формально аналогично уравнению (3.3).

В дальнейшем мы будем иметь дело также с операторами более общего вида, однако все они будут обладать свойством *линейности*. Под этим следует понимать, что рассматриваемый оператор $\hat{D}$ удовлетворяет условию

$$\hat{D}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1\hat{D}\psi_1+c_2\hat{D}\psi_2, \tag{3.9}$$

причем c_1 и c_2 — две произвольные постоянные, а ψ_1 и ψ_2 — произвольные функции каких-нибудь переменных. Эти переменные совсем необязательно должны быть непрерывными, как пространственно-временные коор-

[14] Для того чтобы это выражение включало также случай, когда ψ содержит кроме *интеграла* еще *сумму* разных плоских волн, мы должны допустить, что A (**k**) имеет некие особенности, и тогда интегралы надо понимать в смысле Стильтьеса.

[15] Операторы в этой статье, вообще говоря, отмечены знаком „^“.

динаты, но в некоторых случаях могут принимать только дискретные значения или даже конечное число дискретных значений. Однако всегда следует считать, что функции $\hat{D}\psi$ зависят от тех же самых переменных, что и функции ψ. Возвращаясь, в частности, к операторам (3.7), замечаем, что сопоставление энергии к импульсу именно этих операторов — это всего лишь другое выражение для интеграла Фурье (3.1″) при получении пространственно-временных функций ψ (x; t) из функций от импульсов φ (**p**).

Введенные здесь функции приобретают физический смысл только после того, как будет определена их связь с вероятностями W (k) и W (**p**) энергии и импульса частицы в соответствующем состоянии. При этом важно подчеркнуть, что, во-первых, вероятности W *никогда не могут быть отрицательными* и, во-вторых, в каждый момент времени должны соблюдаться условия:

$$\int W(\mathbf{x})\, d^3x = 1, \tag{3.10}$$

$$\int W(\mathbf{p})\, d^3p = 1. \tag{3.10'}$$

Простейшее предположение относительно W (x), удовлетворяющее этим условиям, заключается в том, что W (x) есть *дефинитная квадратичная форма* значений (возможно, многих) функций $\psi_\rho, \overset{*}{\psi}_\rho, \ldots$ ($\rho = 1, 2, \ldots$), из которых каждая удовлетворяет уравнениям (3.6) или (3.6*):

$$W(\mathbf{x}) = Q(\psi_\rho, \overset{*}{\psi}_\rho). \tag{3.11}$$

(То обстоятельство, что можно обойтись без форм четвертой или более высокой степени, оправдывается, естественно, лишь успехом теории.) Далее, чтобы выражение

$$W(\mathbf{x}) d^3x$$

было постоянным во времени, согласно (3.6) и (3.6*) необходимо положить

$$Q(\psi_\rho, \overset{*}{\psi}_\rho) = \sum_\rho C_\rho \overset{*}{\psi}_\rho \psi_\rho, \tag{3.12}$$

где C_ρ — положительные вещественные числа. В этом можно убедиться как из (3.1) с помощью теоремы Фурье, так и из (3.6) путем интегрирования по частям. Например, по последнему способу сначала получаем:

$$-\frac{1}{2}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}(\psi^2) = E_0\psi^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\psi\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right) + \frac{\hbar}{2m}(\mathrm{grad}\,\psi)^2,$$

$$+\frac{1}{2}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}(\psi^{*2}) = E_0\psi^{*2} - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\psi^*\frac{\partial\overset{*}{\psi}}{\partial x_i}\right) + \frac{\hbar}{2m}(\mathrm{grad}\,\psi^*)^2,$$

но

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}(\psi\psi^*) = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_i} - \psi\frac{\partial\overset{*}{\psi}}{\partial x_i}\right).$$

Значит, ни $\int \psi^2 d^3x$, ни $\int \psi^{*2} d^3x$, ни какая-либо линейная комбинация обоих выражений не могут быть постоянными во времени, тогда как

$$\int \psi\psi^* \, d^3x = \text{const} \qquad (3.13)$$

(в предположении, что поверхностные интегралы, возникающие при интегрировании по частям интеграла по очень большой сфере, в пределе бесконечно большой области интегрирования обращаются в нуль). Заметим еще для дальнейших применений, что последнее из написанных выше дифференциальных уравнений принимает вид уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{i} = 0, \qquad (3.14)$$

если наряду с $\rho = \psi^*\psi$ ввести

$$\mathbf{i} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*). \qquad (3.15)$$

Если мы условимся производную по времени вещественной функции считать новой (второй) функцией, то можно сказать: из уравнения (3.8) следует, что для *построения из волн вида* (3.1) *всюду неотрицательной, постоянной во времени после интегрирования по объему вероятности одной-единственной вещественной функции недостаточно* [16]. Для этого необходимы по меньшей мере две вещественные функции или же одна комплексная функция и сопряженная ей. Постоянные C_ρ можно, очевидно, включить в ψ, так что самым общим выражением для вероятности $W(\mathbf{x})$ будет

$$W(\mathbf{x}) = \sum_\rho \psi_\rho^* \psi_\rho = \sum_\rho |\psi_\rho|^2. \qquad (3.12')$$

Позднее мы увидим что в действительности может понадобиться несколько ψ-функций, если рассматриваются частицы, обладающие моментом количества движения. Однако для простоты мы пока не будем принимать это во внимание, а будем оперировать с одной комплексной ψ-функцией, так

---

[16] Это связано с тем, что вещественная часть $u = {}^1/_2(\psi + \psi^*)$ [аналогичное положение имеется и для мнимой части $v = 1/2i\,(\psi - \psi^*)$] функции ψ в соответствии с (3.6), (3.6*) удовлетворяет не дифференциальному уравнению первого порядка относительно производной по времени, но «итерированному» дифференциальному уравнению второго порядка

$$\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E_0\right)\left(+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E_0\right)u = 0,$$

или

$$\left[\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E_0\right)^2\right]u = 0.$$

Квадратичное выражение из u, интеграл которого по объему построен во времени, должно содержать не только функцию u и ее пространственные производные, но также ее первую производную по времени.

что для вероятности $W(\mathbf{x})$ имеем

$$W(\mathbf{x}) = |\psi|^2 = \psi^*\psi \tag{3.12''}$$

с условием нормировки

$$\int \psi^*\psi d^3x = 1. \tag{3.13'}$$

Согласно уравнению непрерывности (3.14) мы можем теперь интерпретировать выражение (3.15) как *статистическую плотность тока*, или *поток вероятности*. Функция $\mathbf{i}\,(x)$ дает вероятность того, что через единичную площадку, перпендикулярную оси x, в единицу времени в положительном направлении оси x проходит на одну частицу больше, чем в отрицательном.

Теперь легко найти также плотность вероятности $W(\mathbf{p})$ в пространстве импульсов; для свободной частицы, впрочем, она сама (не говоря уже об интеграле) постоянна во времени, ибо здесь импульс частицы постоянен. Эта плотность вероятности дается выражением

$$W(\mathbf{p}) = |A(\mathbf{p})|^2 = A^*A = \varphi^*\varphi. \tag{3.16}$$

С первого взгляда могло бы, вероятно, показаться, что $W(\mathbf{p})$ надо искать в виде

$$W(\mathbf{p}) = C(\mathbf{p})\,|A(\mathbf{p})|^2,$$

где $C(\mathbf{p})$ — положительная функция, которую надлежит определить еще более общим образом. Однако в силу соотношения полноты (3.5), вытекающего из формулы (3.1′), необходимо положить $C(\mathbf{p}) \equiv 1$, так как из условия

$$\int W(\mathbf{x})\, d^3x = 1$$

обязательно должно следовать

$$\int W(\mathbf{p})\, d^3p = 1.$$

Этим полностью задается аппарат для статистического описания любого состояния материальной частицы в случае свободного движения. Каждое такое состояние описывается волновым пакетом $\psi(\mathbf{x}, t)$ вида (3.1), из которого в соответствии с (3.4) однозначно получается «пакет» $\varphi(\mathbf{p})$ в пространстве импульсов. Однако, что касается фаз этих функций $\psi(\mathbf{x}, t)$ и $\varphi(\mathbf{p})$, часто называемых «амплитудами вероятности», то они не являются *непосредственно наблюдаемыми*; непосредственно наблюдаемы только плотности вероятности $W(\mathbf{x}, t)$ и $W(\mathbf{p})$. Комплексная же волновая функция сама по себе носит лишь *символический характер* и служит для того, чтобы выразить взаимосвязь между $W(\mathbf{x}, t)$ и $W(\mathbf{p})$ [17].

---

[17] Математический вопрос, всегда ли однозначно определяется волновая функция ψ при заданных $W(\mathbf{x})$ и $W(\mathbf{p})$, если только такая волновая функция вообще существует (т. е. если $W(\mathbf{x})$ и $W(\mathbf{p})$ физически совместимы), в общем случае еще не изучен.

Из развитых основных положений можно получать различные простые следствия, допускающие непосредственное сравнение с опытом. В частности, можно образовывать средние значения каких-либо функций **x** или **p** и исследовать взаимосвязи между ними, а также изменение этих средних во времени. Например,

$$\bar{x}_l = \int x_l \psi^* \psi d^3x, \qquad \bar{p}_l = \int p_l \psi^* \psi d^3p. \tag{3.17}$$

Далее, представляет интерес средняя протяженность пакетов в обычном пространстве и в пространстве импульсов, которая дается их «средним поперечником»:

$$\overline{(\Delta x_l)^2} = \int (x_l - \bar{x}_l)^2 \psi^* \psi d^3x, \qquad \overline{(\Delta p_l)^2} = \int (p_l - \bar{p}_l) \psi^* \psi d^3p. \tag{3.18}$$

Поведение центра пакета определяется с помощью преобразования, согласно (3.1″) и (3.4), и интегрирования по частям:

$$\begin{aligned}
\bar{x}_l &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int x_l \psi^* d^3x \int \varphi(\mathbf{k})\, l^{i(\mathbf{kx})} d^3k = \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int \psi^* d^3x \int \varphi(\mathbf{k}) \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k_l} (e^{i(\mathbf{kx})})\, d^3k = \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \psi^* d^3x \int i\hbar \frac{\partial}{\partial p_l} [\varphi(\mathbf{p})]\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{px})} d^3p = \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int i\hbar \frac{\partial}{\partial p_l} [\varphi(\mathbf{p})]\, d^3p \int \psi^* e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{px})} d^3x = \int \varphi^*(\mathbf{p})\, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_l} [\varphi(\mathbf{p})]\, d^3p.
\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\bar{x}_l = \int \varphi^*(\mathbf{p})\, i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{p})}{\partial p_l} d^3p = \int \varphi^*(\mathbf{k}) \left(i \frac{\partial}{\partial k_l}\right) \varphi(\mathbf{k})\, d^3k, \tag{3.19}$$

или также

$$\bar{x}_l = \int A^*(\mathbf{k})\, e^{i\omega t} \left(i \frac{\partial}{\partial k_l}\right) [A(\mathbf{k})\, e^{-i\omega t}]\, d^3k$$

и, наконец,

$$\bar{x}_l = \int A^* i \frac{\partial A}{\partial k_l} d^3k + t \int \frac{\partial \omega}{\partial k_l} A^* A d^3k. \tag{3.20}$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d\bar{x}_l}{dt} = \left(\overline{\frac{\partial \omega}{\partial k_l}}\right) = \left(\overline{\frac{\partial E}{\partial p_l}}\right) = \bar{v}_l = \frac{\bar{p}_l}{m}. \tag{3.21}$$

Это соотношение представляет собой определение групповой скорости. С другой стороны, умножая уравнение непрерывности (3.14) на x_l и интегрируя по частям, легко находим

$$\frac{d\bar{x}_l}{dt} = \int i_l d^3x = \frac{1}{m} \int \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_l}\right) d^3x, \tag{3.22}$$

откуда, сравнивая с (3.21), получаем

$$\overline{p}_l = \int \varphi^* (\mathbf{p})\, p_l \varphi (\mathbf{p})\, d^3p = \int \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_l}\right) d^3x, \tag{3.23}$$

что также легко проверить непосредственно. Соотношения (3.19) и (3.23) допускают широкое обобщение. Если $F(x_l)$ — некоторая целая рациональная функция x_l, $F(p_l)$ — некоторая целая рациональная функция p_l, то выполняются соотношения:

$$\overline{F(x_l)} = \int \psi^* F(x_l)\, \psi d^3x = \int \varphi^* F\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_l}\right) \varphi d^3p, \tag{3.24}$$

$$\overline{F(p_l)} = \int \psi^* F\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_l}\right) \psi d^3x = \int \varphi^* F(p_l)\, \varphi d^3p. \tag{3.24'}$$

В этом можно убедиться непосредственно, интегрируя по частям и применяя интегральную теорему Фурье [18].

Поэтому, например, имеем:

$$\overline{p_l^2} = \int \varphi^* p_l^2 \varphi d^3p = \int \psi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l^2}\right) d^3x = +\hbar^2 \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} d^3x,$$

$$\overline{x_l^2} = \int \psi^* x_l^2 \psi d^3x = \int \varphi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_l^2}\right) d^3p = +\hbar^2 \int \frac{\partial \varphi^*}{\partial p_l} \frac{\partial \varphi}{\partial p_l} d^3p.$$

Чтобы получить соответствующие соотношения для $\overline{(\Delta x_l)^2}$ и $\overline{(\Delta p_l)^2}$, нужно лишь несколько видоизменить эти уравнения. Это проще всего сделать, перейдя к новой системе отсчета

$$x' = x - x_0 = vt, \qquad t' = t,$$

для которой мы, естественно, обязаны использовать преобразования Галилея, так как релятивистскими поправками мы должны пока пренебрегать. Так как здесь мы имеем:

$$p_x' = p_x - mv, \qquad E' = E - p_x v + \frac{m}{2} v^2,$$

то, чтобы удовлетворить согласно (3.3) уравнению

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi'}{\partial t} = E' \varphi',$$

мы должны положить

$$\varphi' = \varphi \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2} v^2 - p_x v\right) t\right] e^{\frac{i}{\hbar} t}.$$

---

[18] Относительно обобщений этих соотношений на случай функций F, не являющихся целыми рациональными, см. разд. Б, § 18.

При этом функцию f (независимую от t) следует определить так, чтобы функция

$$\psi' = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int \varphi'(\mathbf{p}')\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}'\mathbf{x}')}\, d^3p'$$

обладала свойством

$$W'(\mathbf{x}') = W(\mathbf{x}),$$

или

$$\psi'^*(\mathbf{x}')\,\psi'(\mathbf{x}') = \psi^*(\mathbf{x})\,\psi(\mathbf{x}).$$

Для этого достаточно положить $f = p_x x_0$. Тогда окончательно получаем:

$$\varphi'(\mathbf{p}') = \varphi(\mathbf{p}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2}v^2 t - p_x(x_0 + vt)\right]\right\}, \tag{3.25}$$

$$\psi'(\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left[mv(x - x_0) - \frac{m}{2}v^2 t\right]\right\}, \tag{3.26}$$

или

$$\psi'(x', t') = \psi(x' + x_0 + vt') \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(mvx' + \frac{m}{2}v^2 t'\right)\right]. \tag{3.26'}$$

Легко проверить, что эта функция действительно удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi'}{\partial t'} = E_0 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta'\psi'.$$

Для плотности тока (3.15) отсюда следует

$$\mathbf{i}' = \mathbf{i} - \mathbf{v}\psi^*\psi. \tag{3.27}$$

Это выражение, очевидно, имеет непосредственный наглядный смысл [19].

Так как центр волнового пакета в соответствии с (3.20) движется с постоянной скоростью, мы можем ввести систему отсчета K', движущуюся вместе с центром волнового пакета, так что этот центр все время находится в покое относительно нового начала координат. Тогда в этой новой системе отсчета имеем:

$$\bar{x} = 0, \qquad \bar{p} = 0,$$

$$\overline{x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{(\Delta x)^2}, \qquad \overline{p^2} = \overline{(p - \bar{p})^2} = \overline{(\Delta p)^2}.$$

Строго говоря, надо было бы писать $\bar{x}'_l = 0$ и т. д.; для упрощения обозначений будем рассматривать сначала одномерный случай, опуская также штрихи. Среднее значение квадрата импульса

$$\overline{p^2} = \int p^2 \varphi^* \varphi\, dp = \hbar^2 \int \frac{\partial\psi^*}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}\, dx$$

---

[19] *V. Bargmann*. Ann. Math., 1954, 59, 1. В частности, § 6g дает теоретико-групповое применение этого выражения.

постоянно во времени, тогда как среднее значение квадрата координаты

$$\overline{x^2} = \int x^2\psi^*\psi dx = \hbar^2 \int \frac{\partial\varphi^*}{\partial p}\frac{\partial\varphi}{\partial p} dp$$

изменяется со временем. Действительно, из последнего выражения в соответствии с (3.2) сразу получаем

$$\overline{x^2} = \hbar^2 \int \frac{\partial A^*}{\partial p}\frac{\partial A}{\partial p} dp + i\hbar t \int \frac{\partial E}{\partial p}\left(A^*\frac{\partial A}{\partial p} - A\frac{\partial A^*}{\partial p}\right) dp + t^2 \int \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)^2 A^* A dp, \tag{3.28}$$

или

$$\overline{x^2} = \hbar^2 \int \frac{\partial A^*}{\partial p}\frac{\partial A}{\partial p} dp + \frac{\hbar i t}{m} \int p \left(A^*\frac{\partial A}{\partial p} - A\frac{\partial A^*}{\partial p}\right) dp + \frac{t^2}{m^2}\overline{p^2}. \tag{3.28'}$$

Следовательно, средний поперечник всякого волнового пакета вдоль каждой из осей координат в случае свободного движения представляет собой квадратичную функцию времени. Таким образом, он неограниченно возрастает (быть может, после прохождения через минимум) как позже, так и раньше начала отсчета времени. Формулу (3.28′) легко переписать для координатного пространства. Обозначая через ψ_0 значение ψ при $t = 0$, через $\overline{(x^2)_0} = \int x^2\psi_0^*\psi_0 d^3x$ — значение $\overline{(x^2)}$ при $t = 0$ и через $\mathbf{i}_0 = \frac{\hbar}{2mi}(\psi_0^*\nabla\psi_0 - \psi_0\nabla\psi_0^*)$ — значение $\mathbf{i}$ при $t = 0$, получаем

$$\bar{x} = \overline{(x^2)_0} + 2t\int (x i_0)\, d^3x + \frac{t^2}{m^2}\overline{p^2}, \tag{3.29'}$$

а в *нештрихованной* системе координат (с $\rho = \psi^*\psi$)

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(\Delta x^2)_0} + 2t\int (x - \bar{x})\left(i_0 - \frac{\rho_0}{m}p\right) d^3x + \frac{t^2}{m^2}\overline{(\Delta p^2)}. \tag{3.29}$$

Этот результат не содержит ничего особенно характерного для квантовой теории, так как то же самое получилось для системы свободно движущихся точек, распределенных с плотностью ρ, плотностью тока $\mathbf{i}$ и средним квадратом импульса $\overline{(\Delta p^2)}$. Однако следует помнить о том, что непрерывность $\bar{x}$ и $\overline{\Delta x}$ как функций времени при сколь угодно малом $\overline{(\Delta x^2)_0}$ имеет существенное значение для повторимости измерений координат. Таким же образом в трехмерном случае можно вычислить средние значения произведений двух координат $\overline{\Delta x_l \Delta x_m}$. Для этих произведений тогда получится аналогичное выражение, квадратичное по t:

$$\overline{\Delta x_l \Delta x_m} = \overline{(\Delta x_l \Delta x_m)_0} + t\int \Big[(x_l - \bar{x}_l)\left(i_{m_0} - \frac{\rho_0}{m}p_m\right) + (x_m - \bar{x}_m)\left(i_{l_0} - \frac{\rho_0}{m}p_l\right)\Big] d^3x + \frac{t^2}{m^2}\overline{\Delta p_l \Delta p_m}. \tag{3.30}$$

Однако для квантовой теории характерно то обстоятельство, что между $\overline{(\Delta x)^2}$ и $\overline{(\Delta p)^2}$ существует соотношение, соответствующее соотношению неопределенности. Именно в этом соотношении оба выражения — $\overline{(\Delta x)^2}$ и $\overline{(\Delta p)^2}$ нельзя одновременно сделать как угодно малыми [20]. Проще всего в этом можно убедиться, преобразуя неравенство

$$D = \left| \frac{x}{2\overline{x^2}} \psi + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 \geqslant 0.$$

Получаем

$$D = \frac{x^2}{4\,(\overline{x^2})^2} \psi\psi^* + \frac{x}{2\overline{x^2}} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} = \frac{1}{4} \left(\frac{x}{\overline{x^2}} \right)^2 \psi\psi^* +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\overline{x^2}} \psi\psi^* \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{\overline{x^2}} \psi\psi^* + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} =$$

$$= \frac{1}{4} \frac{1}{(\overline{x^2})^2} [x^2 - 2\overline{x^2}]\, \psi\psi^* + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{\overline{x^2}} \psi\psi^* \right) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}$$

и после интегрирования

$$\int D d^3 x = \frac{1}{\hbar^2} \overline{p^2} - \frac{1}{4} \frac{1}{\overline{x^2}} \geqslant 0,$$

следовательно,

$$\overline{p^2}\, \overline{x^2} = \overline{(\Delta p)^2}\, \overline{(\Delta x)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \qquad (3.31)$$

Это — количественное уточнение соотношения неопределенности. Знак равенства в (3.31) справедлив только в том случае, если

$$\frac{1}{2} \frac{x}{\overline{x^2}} \psi + \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0,$$

или

$$\psi = C \exp\left(- \frac{1}{4} \frac{x}{\overline{x^2}} \right). \qquad (3.32)$$

Если мы будем интересоваться произведением $\overline{(\Delta p_l^2)(\Delta x_l^2)}$ только для одного определенного значения индекса l, то зависимость от остальных координат несущественна. Если мы хотим получить минимум для всех

---

[20] См. *H. Weyl*. Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 Aufl., Anh. 1. Leipzig, 1931; *W. Heisenberg*. Die physikalischen Prinzipen der Quantentheorie. Leipzig, 1930, S. 13. (Русск. перев.: *В. Гейзенберг*. Физические принципы квантовой механики. М.—Л., ГТТИ, 1932). Обобщения см. *E. U. Condon*. Science, Lancaster, Pa., 1929; *H. P. Robertson*. Phys. Rev., 1929, 34, 163 и прежде всего *E. Schrödinger*. Berl. Ber., 1930, 296), где теоремы типа (3.29), (3.29′) впервые доказаны в общем виде.

трех координат, необходимо положить

$$\psi = C \exp\left[-\frac{1}{4}\left(\frac{x_1^2}{\overline{x_1^2}} + \frac{x_2^2}{\overline{x_2^2}} + \frac{x_3^2}{\overline{x_3^2}}\right)\right]. \qquad (3.32')$$

В то время как среднее квадратичное отклонение импульса $\overline{\Delta p_l^2}$ постоянно во времени, $\overline{\Delta x_l^2}$ изменяется со временем; если минимум произведения $\overline{(\Delta p_l)^2}\ \overline{(\Delta x_l)^2}$ достигается при $t = 0$, то линейный относительно t член в (3.29) исчезает (в чем можно убедиться и непосредственно), и тогда в более ранние или более поздние моменты времени рассматриваемое произведение приобретает бо́льшие значения. Последующими измерениями это произведение, правда, снова может быть уменьшено, но никогда не может стать меньше минимума.

Функция импульса $\varphi(\mathbf{p})$, соответствующая этому минимуму, также имеет вид гауссовской функции ошибок, как это вытекает из полной симметрии проблемы минимума относительно p_x и x:

$$\varphi(\mathbf{p}) = C \exp\left[-\frac{1}{4}\frac{p_x^2}{\overline{(\Delta p_x)^2}}\right] \qquad (3.33)$$

или

$$\varphi(\mathbf{p}) = C \exp\left\{-\frac{1}{4}\left[\frac{p_1^2}{\overline{(\Delta p_1)^2}} + \frac{p_2^2}{\overline{(\Delta p_2)^2}} + \frac{p_3^2}{\overline{(\Delta p_3)^2}}\right]\right\}. \qquad (3.33')$$

Это подтверждается также непосредственным вычислением в соответствии с (3.4).

В заключение изложим общий метод решения уравнения (3.6), зависящего от времени, при условии, что ψ при $t = 0$ задается как функция координат ψ_0. Эту задачу можно решить, как только нам удастся найти «фундаментальное решение» $U(\mathbf{x};\, t)$, обладающее тем свойством, что при $t = 0$ функция U становится сингулярной в том смысле, что для всякой конечной области интегрирования

$$\lim_{t\to 0}\int_V U\, d^3x = \begin{cases} 1, & \text{если нулевая точка находится внутри } V, \\ 0, & \text{если нулевая точка расположена вне } V. \end{cases} \qquad (3.34)$$

Тогда в силу линейности дифференциального уравнения искомым решением будет

$$\psi(x_i;\, t) = -\int U(\bar{x}_i - x_i;\, t)\, \psi(\bar{x}_i;\, 0)\, d^3\bar{x} = \int U(\bar{x}_i;\, t)\, \psi(x_i + \bar{x}_i;\, 0)\, d^3\bar{x}. \qquad (3.35)$$

Чтобы найти фундаментальное решение U для случая свободной частицы в нерелятивистской волновой механике, полезно вспомнить о формальной аналогии дифференциального уравнения

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\Delta\psi \qquad (3.36)$$

с уравнением теплопроводности или диффузии [21]. [Ради простоты мы положили здесь $E_0 = 0$, так как это можно легко] сделать, выделив из ψ-функции множитель $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_0 t\right)$]. Однако в нашем случае вместо коэффициента теплопроводности надо взять мнимое число. Наше фундаментальное решение тогда будет соответствовать решению уравнения теплопроводности для точечного источника тепла; в одномерном случае оно имеет вид

$$U(x, t) = \frac{C}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{im}{2\hbar}\frac{x^2}{t}\right).$$

Прежде всего, нетрудно проверить, что эта функция удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

Далее, имеем

$$\int_{x_1}^{x_2} U(x, t)\, dx = C\sqrt{\frac{2\hbar}{m}} \int_{\sqrt{\frac{m}{2\hbar}}\frac{x_1}{\sqrt{t}}}^{\sqrt{\frac{m}{2\hbar}}\frac{x_2}{\sqrt{t}}} e^{i\xi^2}\, d\xi.$$

Но в пределе $a \to +\infty$, $b \to +\infty$

$$\lim \int_a^b e^{i\xi^2}\, d\xi = 0;$$

в пределе $a \to -\infty$, $b \to +\infty$

$$\lim \int_a^b e^{i\xi^2}\, d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi^2}\, d\xi = \sqrt{\pi}\, e^{i\pi/4}.$$

Следовательно, в самом деле, как требует условие (3.34),

$$\lim_{t\to 0} \int_{x_1}^{x_2} U\, dx = \begin{cases} 0, & \text{если нулевая точка } x = 0 \text{ расположена вне интервала } (x_1 x_2) \\ 1, & \text{если нулевая точка } x = 0 \text{ расположена внутри интервала } (x_1 x_2) \end{cases}$$

причем постоянную C мы выбрали в виде

$$C = e^{-i\pi/4}\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar}}.$$

---

[21] Эту аналогию особо подчеркивал Эренфест (*P. Ehrenfest*. Z. Phys., 1927, 45, 455); относительно дальнейшего см. также *L. de Broglie*. Wellenmechanik, Kap. 13. (Русск. перев.: *Л. де Бройль*. Введение в волновую механику, 1935, гл. II, § 13.— *Ред.*).

Таким образом, окончательно имеем

$$U(x, t) = e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar}} \frac{1}{t} \exp\left(\frac{im}{2\hbar} \frac{x^2}{t}\right). \quad (3.37)$$

Отсюда, образуя произведение, сразу получаем решение для трехмерного случая

$$U(x_1, x_2, x_3; t) = U(x_1, t) U(x_2, t) U(x_3, t) =$$
$$= e^{-\frac{3\pi i}{4}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3/2} t^{-3/2} \exp\left(\frac{im}{2\hbar} \frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}{t}\right). \quad (3.38)$$

Подставляя это выражение в (3.35), находим общее решение волнового уравнения [22]

$$\psi(x_1, x_2, x_3; t).$$

Фундаментальное решение U можно также найти, исходя из разложения U в интеграл Фурье по пространственным координатам согласно (3.1), (3.4) и используя условие (3.34).

§ 4. Волновая функция в случае частицы, находящейся во внешнем силовом поле

К описанию состояний системы частиц, подверженных действию сил, с помощью статистических понятий и закономерностей можно прийти, обобщая эти понятия и закономерности для свободных частиц. Очевидно, эти законы и понятия должны быть внутренне непротиворечивыми и в качестве предельного случая должны содержать понятия и законы классической механики точки. Кроме этого общего требования, только успех может решить вопрос о полезности тех или иных предпосылок. Эти исходные предпосылки для случая одной-единственной частицы без учета релятивистских поправок можно сформулировать следующим образом.

1. Вероятность того, что пространственные координаты частицы x_i в определенный момент времени t заключены между x_i и $x_i + dx_i$, в этом случае тоже имеет смысл. Она определяется выражением

$$W(x_1, x_2, x_3; t) d^3x = \psi^* \psi \, d^3x, \quad (4.1)$$

где $\psi(\mathbf{x}, t)$ — сама по себе ненаблюдаемая, в общем случае комплексная, волновая функция, а ψ^* — комплексно-сопряженная ей. При этом подразумевается, что ψ нормирована согласно условию

$$\int \psi\psi^* d^3x = 1. \quad (4.2)$$

[22] Частные решения волнового уравнения, в особенности для случая, когда $\psi(x_i; 0)$ берется в виде гауссовской функции ошибок (3.32), можно найти в работах: *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1927, 43, 172; *E. H. Kennard*. Z. Phys., 1927, 44, 326; *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1927, A117, 258.

Предположение о вероятности весьма естественно потому, что измерение координаты может длиться столь короткое время, что наличие сил при этом не будет играть никакой роли. Из (4.2) для изменения ψ во времени следует условие

$$\frac{d}{dt}\int \psi\psi^* d^3x = 0.$$

Это условие выполняется только в том случае, если в каждый момент времени $\partial\psi/\partial t$ и $\partial\psi^*/\partial t$ уже определены заданием ψ и ψ^*. (О необходимости использовать несколько функций для частицы с собственным моментом количества движения см. § 13.)

2. Если мы положим

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{4.3}$$

то оператор $\hat{H}$ должен быть *линейным*, но не более общим. Как уже говорилось, это означает сопоставление функции ψ некоей новой функции $\hat{H}\psi$ с тем свойством, что для произвольной постоянной c, быть может, тоже комплексной, выполняется соотношение

$$\hat{H}(c\psi) = c\hat{H}\psi$$

и что для двух произвольных функций ψ_1, ψ_2 имеем

$$\hat{H}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{H}\psi_1 + \hat{H}\psi_2.$$

(Из этих двух свойств следует еще, что $\hat{H}\psi$ не зависит от ψ^* явно.)

Можно считать, что требование линейности оператора $\hat{H}$ обобщает *принцип суперпозиции*, ибо оно, как мы видели, в случае свободного движения непосредственно выражает этот принцип, взятый из теории волновых процессов. Этот принцип имеет существенное значение для непротиворечивой формулировки понятия измерения, поскольку связь системы с измерительным прибором сама должна описываться квантовой теорией (ср. § 9).

Чтобы обеспечить постоянство $\int\psi\psi^* d^3x$ во времени на основе уравнения (4.3), оператор $\hat{H}$ должен обладать свойством

$$\int [\psi^*\hat{H}\psi - \psi(\hat{H}\psi)^*]\, d^3x = 0. \tag{4.4}$$

При выводе этого условия было использовано волновое уравнение

$$+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = (\hat{H}\psi)^*. \tag{4.3*}$$

Условие (4.4) должно выполняться в первую очередь для всех регулярных функций, достаточно быстро убывающих на бесконечности. Оператор

$\hat{H}$, обладающий свойством (4.4), называется эрмитовым[23]. Вследствие линейности $\hat{H}$ из условия (4.4) вытекает, что для любых двух функций выполняется равенство

$$\int [\psi_1^* \hat{H} \psi_2 - \psi_2 (\hat{H} \psi_1^*)]\, d^3x = 0. \tag{4.4'}$$

3. Связь ψ-функции с «амплитудой» $\varphi(\mathbf{p})$, определяющей вероятность импульса $W(\mathbf{p}, t)\, d^3p$ согласно соотношению (3.16), по-прежнему задается выражениями (3.1″) и (3.4)[24]; однако вероятность эта уже непостоянна. (Об определении импульса связанных частиц см. § 15, стр. 521.) Равенства (3.23), (3.24), а также соотношение полноты (3.5) остаются справедливыми и здесь.

С точки зрения нерелятивистской волновой механики единственный способ найти оператор $\hat{H}$ для определенной системы состоит в том, чтобы в соответствующих предельных случаях сравнить, в духе принципа соответствия Бора, поведение общего решения уравнения (4.3) со свойствами механических траекторий этой системы в классической теории. Выбор между различными возможными выражениями для $\hat{H}$, удовлетворяющими принципу соответствия, можно сделать только на основе опыта.

В качестве простейшего примера рассмотрим частицу во внешнем силовом поле с потенциальной функцией $V(\mathbf{x})$. Классическая функция Гамильтона здесь имеет вид

$$H(p_i, x_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i).$$

Принимая во внимание, что среднее значение p_i^2 в соответствии с (3.24′) равно

$$\overline{p_i^2} = \int p_i^2 |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p = -\hbar^2 \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} d^3x,$$

естественно предположить вслед за Шредингером[25], что справедливо уравнение вида

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi. \tag{4.5}$$

---

[23] Заметим, что из одного только условия (4.4) линейность $\hat{H}$ еще не следует. Например, нелинейный оператор $\hat{H}\psi = i\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}$ [причем $(\hat{H}\psi)^* = -i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x}$] также обладает свойством (4.4), ибо $\psi^* \hat{H}\psi - \psi (\hat{H}\psi)^* = \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial x} (\psi^2 \psi^*)$. [По этому принцип суперпозиции необходимо формулировать как особое предположение.

[24] В общем виде это было впервые замечено Иорданом (*P. Jordan*. Z. Phys., 1927, **40** 809).

[25] *E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1926, **79**, 361. Необходимость *статистической* интерпретации волновой функции была особо подчеркнута Борном (*M. Born*. Z. Phys., 1926, **38**, 803) в его исследованиях процессов столкновений.

Отсюда получим некоторые следствия о средних значениях, аналогичные сформулированным в предыдущем параграфе положениям о поведении центра и ширины волнового пакета. Прежде всего, из (4.5) опять следует уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{i}=0,$$

где $\rho=\psi^*\psi$, а для плотности тока справедливо первоначальное выражение (3.15)

$$i_k=\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k}-\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\right),$$

поскольку при вычислении $\partial\rho/\partial t$ слагаемое $V\psi$ выпадает.

Далее, отсюда сразу же получаются соотношения (3.17), (3.23) и (3.22):

$$\bar{x}_k=\int x_k\psi^*\psi d^3x,\qquad \bar{p}_k=\int p_k\varphi^*\varphi d^3p=\int\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x_k}\right)d^3x,$$

$$\frac{d\bar{x}_k}{dt}=\int i_kd^3x=\frac{1}{m}\bar{p}_k=\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right)}.$$

Однако мы получаем и нечто новое, вычисляя производную $\bar{p}_k$ по времени, $d\bar{p}_k/dt$, теперь уже не равную нулю, как в случае свободной частицы. Для этого сначала вычислим

$$m\frac{\partial i_k}{\partial t}=\frac{1}{2}\left[(\hat{H}\psi)^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k}-\psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}(\hat{H}\psi)+\hat{H}\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}-\psi\frac{\partial}{\partial x_k}(\hat{H}\psi^*)\right]=$$
$$=\frac{\hbar^2}{4m}\left[-(\Delta\psi^*)\frac{\partial\psi}{\partial x_k}+\psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}(\Delta\psi)-(\Delta\psi)\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}+\psi\frac{\partial}{\partial x_k}(\Delta\psi^*)\right]+$$
$$+\frac{1}{2}\left[V\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k}-\psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}(V\psi)+V\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}-\psi\frac{\partial}{\partial x_k}(V\psi^*)\right].$$

Упрощая вторую скобку, находим для нее $-(\partial V/\partial x_k)\,\psi^*\psi$. Первая скобка преобразуется следующим образом. Для двух произвольных функций u, v имеем

$$v\Delta u-u\Delta v=\sum_l\frac{\partial}{\partial x_l}\left(v\frac{\partial u}{\partial x_l}-u\frac{\partial u}{\partial x_l}\right).$$

Подставляя в это выражение один раз $v=\psi^*$, $u=\partial\psi/\partial x_k$, в другой раз $v=\psi$, $u=\partial\psi^*/\partial x_k$ и вводя силу $K_l=-\partial V/\partial x_l=-\partial H/\partial x_l$, получаем

$$m\frac{\partial i_k}{\partial t}=-\sum_l\frac{\partial T_{kl}}{\partial x_l}+K_k\psi^*\psi, \tag{4.6}$$

причем

$$T_{kl}=\frac{\hbar^2}{4m}\left[-\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x_k\partial x_l}-\psi\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x_k\partial x_l}+\frac{\partial\psi}{\partial x_k}\frac{\partial\psi^*}{\partial x_l}+\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\frac{\partial\psi}{\partial x_l}\right]. \tag{4.7}$$

Тензор T_{kl}, удовлетворяющий еще условию симметрии

$$T_{kl} = T_{lk}, \tag{4.7'}$$

можно назвать тензором напряжений [26]. Отсюда имеем

$$\frac{d\bar{p}_k}{dt} = m\frac{d^2\bar{x}_k}{dt^2} = m\int \frac{\partial i_k}{\partial t} d^3x = \int K_k \psi^* \psi d^3x = \overline{K}_k = -\overline{\left(\frac{\partial V}{\partial x_k}\right)} = -\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial x_k}\right)}. \tag{4.8}$$

Это значит, что производная по времени среднего значения импульса p_k равна значению силы, усредненному по волновому пакету [27]. Последнее, вообще говоря, отличается от значения силы в центре волнового пакета $\bar{x}_k$. Только в том случае, если в соответствии с соотношениями неопределенности $\Delta p_k \Delta x_k \sim \hbar$ волновой пакет можно выбрать таким образом, чтобы сила внутри пакета была почти постоянной, мы получим для пакета свойства, аналогичные свойствам классической частицы, траектория которой удовлетворяет уравнению движения (см. § 12):

$$m\frac{d^2x_k}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x_k}.$$

Другое следствие из (4.6) касается теоремы вириала [28]. Умножая (4.6) на x_k и интегрируя по частям, имеем

$$m\frac{d}{dt}\int x_k i_k d^3x = +\int T_{kk} d^3x - \int x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}\psi^*\psi d^3x.$$

Далее, вследствие (4.7) первый интеграл после интегрирования по частям дает

$$\frac{\hbar^2}{m}\int \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k}\frac{\partial \psi}{\partial x_k} d^3x = \frac{\overline{p_k^2}}{m}.$$

Таким образом,

$$m\frac{d}{dt}\int x_k i_k d^3x = \frac{\overline{p_k^2}}{m} - \overline{\left(x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}\right)}. \tag{4.9}$$

Суммируя еще по индексу k, получаем аналог теоремы вириала.

Наконец, можно рассмотреть аналогично тому, как это сделано в (3.29), изменение со временем ширины волнового пакета, которая при этом определяется формулой

$$\overline{(\Delta x_k)^2} = \int (x_k - \bar{x}_k)^2 \psi^*\psi d^3x. \tag{4.10}$$

---

[26] О релятивистском обобщении этого см. *E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1927, 82, 265; ср. также § 18.

[27] *P. Ehrenfest*. Z. Phys., 1927, 45, 955.

[28] *A. Sommerfeld*. Atombau und Spetrallinien, Bd. 2. 2 Aufl. Braunschweig, 1944, S. 171. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд*. Строение атома и спектры. М., Гостехиздат, 1956.— *Ред.*).

Только теперь вследствие действия сил в общем случае уже нельзя указать ход изменения $\overline{(\Delta x_k)^2}$ за конечный промежуток времени, а вместо этого можно вычислить первую и вторую производные $\overline{(\Delta x_k)^2}$ по времени. Прежде всего, так как $\int (x_k - \bar{x}_k)\,\psi^*\psi d^3x = 0$, получаем

$$\frac{d}{dt}\overline{(\Delta x_k)^2} = \int (x_k - \bar{x}_k)^2 \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi)\, d^3x.$$

Применяя уравнение непрерывности и интегрируя по частям, находим

$$\frac{d}{dt}\overline{(\Delta x_k)^2} = 2\int (x_k - \overline{x_k})\, i_k d^3x. \tag{4.11}$$

Далее, вследствие того что $\frac{d\bar{x}_k}{dt} = \int i_k d^3x = \frac{\bar{p}_k}{m}$, имеем

$$\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{(\Delta x_k)^2} = \int (x_k - \bar{x}_k)\frac{\partial i_k}{\partial t} d^3x - \left(\int i_k d^3x\right)^2$$

и, используя (4.9), получаем

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{(\Delta x_k)^2} = \frac{\overline{p_k^2} - (\bar{p}_k)^2}{m} + \overline{(\Delta x_k \Delta K_k)},$$

или

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{(\Delta x_k)^2} = \frac{\overline{(p - \bar{p}_k)^2}}{m} + \overline{(\Delta x_k \Delta K_k)}. \tag{4.12}$$

Соотношения (4.11) и (4.12) представляют собой естественное обобщение соотношения (3.29).

Прежде чем перейти к вопросу о взаимодействии многих частиц, приведем еще те видоизменения волнового уравнения, которые необходимы при наличии внешнего магнитного поля. Если Φ_k — компоненты векторного потенциала, e — заряд частицы и c — скорость света, то напряженность магнитного поля дается выражением [29].

$$\mathcal{H}_{kl} = \frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l}. \tag{4.13}$$

Если векторный потенциал Φ_k явно зависит от времени, то напряжен ность электрического поля приобретает добавку

$$\mathcal{E}_k = -\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_k}{\partial t}. \tag{4.14}$$

---

[29] Мы предпочитаем записывать $\mathcal{H}$ в виде антисимметричного тензора ($\mathcal{H}_{kl} = -\mathcal{H}_{lk}$), так что $\mathcal{H}_{23}, \mathcal{H}_{31}, \mathcal{H}_{12}$ означают соответственно 1, 2, 3-компоненты $\mathcal{H}$. Векторное произведение $[\dot{x} \times \mathcal{H}]$ имеет тогда первую компоненту $\dot{x}_2\mathcal{H}_{12} - \dot{x}_3\mathcal{H}_{31}$, а это вследствие того, что $\mathcal{H}_{31} = \mathcal{H}_{13}$, $\mathcal{H}_{11} = 0$ действительно равно $\sum_l \mathcal{H}_{1l}\dot{x}_l$.

При этом для силы получается выражение

$$K_k = -\frac{\partial V}{\partial x_k} + e\left(\mathscr{E}_k + \frac{1}{c}\sum_l \mathscr{H}_{kl}\dot{x}_l\right) = -\frac{\partial V'}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\left[-\frac{\partial \Phi_k}{\partial t} + \sum_l\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l}\right)\dot{x}_l\right]. \quad (4.15)$$

Как известно, для сил такого вида механические уравнения движения

$$m\frac{d^2x_k}{dt^2} = K_k$$

можно записать в канонической форме [30]:

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_k},$$

если

$$H = \sum_k \frac{1}{2m}\left(p_k - \frac{e}{c}\Phi_k\right)^2 + V(x). \quad (4.16)$$

Тогда

$$\dot{x}_k = \frac{1}{m}\left(p_k - \frac{e}{c}\Phi_k\right), \quad p_k = m\dot{x}_k + \frac{e}{c}\Phi_k \quad (4.16')$$

и связь энергии с импульсом, таким образом, становится другой.

То обстоятельство, что классическая функция Гамильтона (4.16) находится из гамильтониана без магнитного поля посредством замены p_k на $p_k - \frac{e}{c}\Phi_k$, подсказывает нам, что волновое уравнение для частицы в магнитном поле можно получить из волнового уравнения в отсутствие магнитного поля, заменяя оператор $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k}$ на оператор $\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\Phi_k\right)$. Тогда вместо (4.5) будем иметь более общее уравнение

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\sum_k\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\Phi_k\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\Phi_k\right)\psi + V\psi, \quad (4.17)$$

которое можно также написать в виде

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\sum_k\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_k^2}\psi - \frac{\hbar e}{ic}\frac{\partial}{\partial x_k}(\Phi_k\psi) - \frac{\hbar e}{ic}\Phi_k\frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{e^2}{c^2}\Phi_k^2\psi\right] + V\psi. \quad (4.17')$$

Сделанное предположение оправдывается тем, что для средних значений p_k, x_k, полного тока $\overline{i_k} = \int i_k d^3x$ и их производных по времени из этого

[30] В качестве исторической справки отметим, что впервые это было доказано Лармором (*Larmor*. Aether and matter. Cambridge, 1900).

уравнения следуют выражения, аналогичные соответствующим уравнениям движения классической механики.

Прежде всего, снова выполняется уравнение непрерывности вида (3.14)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) + \operatorname{div}\mathbf{i} = 0.$$

Этим также доказывается, что $\hat{H}$ в самом деле есть эрмитов оператор. Однако для тока $\mathbf{i}$ теперь получается новое выражение

$$i_k = \frac{1}{2m}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\Phi_k\right)\psi - \psi\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k\right)\psi^*\right], \tag{4.18}$$

или

$$i_k = \frac{\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\right) - \frac{e}{mc}\Phi_k\psi^*\psi. \tag{4.18'}$$

Образуя

$$\bar{p}_k = \int p_k\varphi^*\varphi d^3p = \int\psi^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x_k}d^3x$$

и соответственно (3.22)

$$\frac{d\bar{x}_k}{dt} = \frac{d}{dt}\int x_k\psi^*\psi d^3x = \int i_k d^3x, \tag{3.22'}$$

находим

$$\frac{d\bar{x}_k}{dt} = \frac{1}{m}\left(\bar{p}_k - \frac{e}{c}\overline{\Phi}_k\right), \tag{4.16''}$$

что аналогично (4.16′).

Далее, по аналогии с (4.6) и (4.7) будем иметь

$$m\frac{\partial i_k}{\partial t} = -\sum_l \frac{\partial T_{kl}}{\partial x_l} + \left(-\frac{\partial V}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\frac{\partial\Phi_k}{\partial t}\right)\psi^*\psi + \frac{e}{c}\sum_l \mathscr{H}_{kl}i_l, \tag{4.19}$$

причем

$$T_{kl} = \frac{\hbar^2}{4m}\Bigg[-\psi^*\left(\frac{\partial}{\partial x_l} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_l\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_k\psi\right) - \psi\left(\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_l\right)\times$$
$$\times\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_k\psi^*\right) + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_k\psi\right)\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial x_l} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_l\psi^*\right) +$$
$$+\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_k\psi^*\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_l} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_l\psi\right)\Bigg], \tag{4.20}$$

или

$$T_{kl} = \frac{\hbar^2}{4m}\Bigg\{\left(-\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial x_l\partial x_k} - \psi\frac{\partial^2\psi^*}{\partial x_l\partial x_k} + \frac{\partial\psi}{\partial x_l}\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k} + \frac{\partial\psi^*}{\partial x_l}\frac{\partial\psi}{\partial x_k}\right) +$$
$$+\frac{2ie}{\hbar c}\left[\Phi_k\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_l} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_l}\right) + \Phi_l\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\right)\right] + \frac{4e^2}{\hbar^2c^2}\Phi_k\Phi_l\psi^*\psi\Bigg\}, \tag{4.21}$$

так что условие симметрии $T_{kl} = T_{lk}$ здесь опять выполняется. Полагая с учетом (4.15)

$$\overline{K}_k = \int \left[- \left(\frac{\partial V}{\partial x_k} + \frac{e}{c} \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} \right) \psi\psi^* + \frac{e}{c} \sum_l \mathcal{H}_{kl} i_l \right] d^3x, \tag{4.22}$$

получаем из (4.19) вследствие соотношения $\int i_k d^3x = \frac{d\overline{x}_k}{dt}$ аналог уравнения движения

$$m \frac{d^2\overline{x}_k}{dt^2} = \overline{K}_k. \tag{4.23}$$

Далее, учитывая соотношение

$$\overline{x_k K_k} = \int \left[- x_k \left(\frac{\partial V}{\partial x_k} + \frac{e}{c} \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} \right) \psi^*\psi + \frac{e}{c} \sum_l \mathcal{H}_{kl} x_k i_l \right] d^3x, \tag{4.22'}$$

совершенно аналогично, как и прежде, имеем

$$m \frac{d}{dt} \int x_k i_k d^3x = \int T_{kk} d^3x + \overline{x_k K_k}.$$

Из (4.20) с помощью интегрирования по частям следует

$$\int T_{kk} d^3x = \frac{\hbar^2}{m} \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_k \psi^* \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{ie}{\hbar c} \Phi_k \psi \right) d^3x =$$

$$= -\frac{1}{m} \overline{\left(p_k - \frac{e}{c} \Phi_k \right)^2} = \overline{m\dot{x}_k^2}.$$

Последние два равенства можно оправдать последовательно только с точки зрения систематического операторного исчисления, которое будет изложено позднее. С этой оговоркой находим

$$m \frac{d}{dt} \int x_k i_k d^3x = \overline{m\dot{x}_k^2} + \overline{x_k K_k}, \tag{4.24}$$

т. е. аналог теоремы вириала (4.9). Таким же способом получаем соотношения, аналогичные (4.11) и (4.12):

$$\frac{d}{dt} \overline{(\Delta x_k)^2} = 2 \int (x_k - \overline{x}_k) i_k d^3x, \tag{4.25}$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \overline{(\Delta x_k)^2} = m \overline{(\dot{x}_k - \overline{\dot{x}}_k)^2} + \overline{(x_k - \overline{x}_k) K_k}. \tag{4.26}$$

Как известно, существенно, что потенциалы Φ_k определены лишь с точностью до аддитивного градиента, поскольку последний не изменяет компонент магнитного поля $\mathcal{H}_{kl}$. Следовательно, подстановка

$$\Phi_k' = \Phi_k + \frac{\partial f}{\partial x_k}, \tag{4.27}$$

где f — произвольная функция пространственных координат, является допустимым преобразованием. Здесь f может даже зависеть явно от времени, но тогда надо также положить

$$V' = V - \frac{e}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{4.27'}$$

чтобы выражение (4.15) для силы осталось инвариантным. Действительно, тогда получаем

$$\frac{\partial V'}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\frac{\partial \Phi_k'}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\frac{\partial \Phi_k}{\partial t}, \quad \mathcal{H}_{kl} = \mathcal{H}'_{kl}.$$

Так как волновое уравнение (4.17) содержит не только силу и напряженности электрического и магнитного полей, но и сами потенциалы V и Φ_k, то вначале, возможно, создается впечатление, что и физические результаты, следующие из этого волнового уравнения, тоже зависят от абсолютных значений потенциалов. Но это не так; ведь если ψ — решение волнового уравнения (4.17) для потенциалов V и Φ_k, то решение ψ' для потенциалов V' и Φ_k', задаваемых соотношениями (4.27) и (4.27'), получится подстановкой

$$\psi' = \psi \exp\left(\frac{ie}{\hbar c}\right) f. \tag{4.27''}$$

Группу подстановок, определяемую уравнениями (4.27), (4.27') и (4.27''), обычно называют группой *градиентных* (калибровочных) преобразований, а величины, не изменяющиеся относительно таких подстановок, называются *градиентно-инвариантными* (калибровочно-инвариантными) величинами [31]. Замечательно, что не только плотность вероятности $\psi\psi^*$, но и плотность тока $\mathbf{i}$, задаваемая уравнением (4.18), а также тензор напряжений T_{kl}, определяемый соотношением (4.20), — все эти величины являются градиентно-инвариантными. С этой точки зрения как само волновое уравнение (4.18), так и, особенно, специальный выбор оператора Гамильтона в нем представляются совершенно естественными. С другой стороны, это уравнение существенно основывается на предположении, что сами потенциалы V и Φ_k можно считать классическими величинами (заданными функциями пространственных координат и времени), так что каким-либо влиянием кванта действия на определение этих полевых величин можно пренебрегать.

---

[31] Инвариантность волнового уравнения относительно рассматриваемой группы подстановок (для случая релятивистского обобщения этого уравнения) впервые была установлена В. А. Фоком (*V. Fock.* Z. Phys., 1927, 39, 226). Аналогия этой группы с калибровочной группой старой теории гравитации и электричества Вейля была указана Лондоном (*F. London.* Z. Phys., 1927, 42, 375). Сам Вейль (*H. Weyl.* Z. Phys., 1929, 56, 330) отметил связь этой группы с законом сохранения заряда при выводе волнового уравнения из вариационного принципа. Относительно градиентной группы в случае релятивистского волнового уравнения см. § 18.

§ 5. Взаимодействие нескольких частиц. Операторное исчисление

Фундаментально важным и наиболее характерным для квантовой теории является способ, каким описывается в ней система, состоящая из нескольких подсистем. Этот способ, с одной стороны, демонстрирует плодотворность идеи Шредингера о введении функции ψ, удовлетворяющей линейному уравнению, а с другой стороны, показывает чисто символический характер этой функции, принципиально отличной от волновых функций классической теории (таких как поверхностные волны в жидкостях, упругие волны, электромагнитные волны).

В случае системы нескольких частиц мы *не получим* удовлетворительного описания системы, указав вероятность того, что в данном месте находится *одна* частица. Представим себе, например, что система состоит из двух материальных частиц, находящихся в закрытом ящике. Пусть этот ящик разделен на две части перегородкой с малым закрывающимся отверстием. Закрывая внезапно отверстие и разъединяя обе половины, мы можем потом установить, в какой половине ящика находилась в соответствующий момент каждая частица. Можно не только определить, как велика для каждой частицы вероятность находиться в той или иной половине ящика, но и исследовать, как часто обе частицы находятся вместе в одной или порознь в разных половинах ящика. Вместо разделяющей стенки можно также использовать «микроскоп» на коротковолновом излучении, а вместо деления конечного объема только на две части можно разбить пространство на сколь угодно большое число произвольно малых частей. Пусть теперь у нас будет N частиц с координатами $x_k^{(1)}, x_k^{(2)}, \ldots, x_k^{(N)}$, которые будем записывать также в более простом виде $q_1 \ldots q_f$, причем $f = 3N$ означает число степеней свободы системы; далее, элемент многомерного объема $dq_1 dq_2 \ldots dq_f$ будем обозначать просто как dq. Основное предположение, принимаемое для описания системы с большим числом материальных частиц, можно тогда сформулировать следующим образом.

1. *В каждый момент времени t существует вероятность*

$$W(q_1, \ldots, q_f; t)\, dq \tag{5.1}$$

найти одновременно координаты одной частицы в интервале $(q_k, q_k + dq_k)$ $(k = 1, 2, 3)$, *координаты второй частицы в интервале* $(q_k + dq_k)$ $(k = 4, 5, 6)$, *координаты N-й частицы в интервале* $(q_k, q_k + dq_k)$ $(k = f - 2, f = 1, f)$.

Для пояснения этого понятия вероятности заметим, что здесь сначала подразумевается различимость частиц; вероятность найти первую частицу в интервале $x_k^{(1)}, x_k^{(1)} + dx_k^{(1)}$ и вторую частицу в интервале $x_k^{(2)}$, $x_k^{(2)} + dx_k^{(2)}$ в общем случае отличается от вероятности найти вторую частицу в интервале $x_k^{(1)}, x_k^{(1)} + dx_k^{(1)}$, а первую частицу в интервале $x_k^{(2)}, x_k^{(2)} + dx_k^{(2)}$, или, другими словами, вероятность зависит от порядка следования $x_k^{(p)}$ в аргументах $q_1 \ldots q_f$ функции W. Подобная раз-

личимость безусловно существует, если обе частицы неодинаковы, например если они обладают разной массой (как электрон и протон или как ядра двух разных изотопов). Однако существование в природе в точности одинаковых объектов, например двух электронов, или двух протонов, или двух α-частиц, принуждает нас в этом случае к особой осторожности, не нашедшей еще, впрочем, прямого отражения в основах сегодняшней квантовой теории. В случае частиц *одного сорта* можно говорить только о вероятности найти *одну* из частиц в элементе объема $(x_k^{(1)}, x_k^{(1)} + dx_k^{(1)})$, *другую* — в $(x_k^{(2)}, x_k^{(2)} + dx_k^{(2)}), \ldots,$ последнюю — в $(x_k^{(N)}, x_k^{(N)} + dx_k^{(N)})$. Значит, если мы возьмем несколько одинаковых частиц, то смысл можно придавать только таким функциям W, которые симметричны относительно координат одинаковых частиц. На этом случае мы подробно остановимся в § 14, а пока рассматривать его не будем.

Интегрируя W по координатам всех частиц, кроме одной, получаем N новых функций:

$$W_1(x_1, x_2, x_3), W_2(x_4, x_5, x_6), \ldots, W_N(x_{3N-2}, x_{3N-1}, x_{3N}).$$

Эти функции дают вероятность найти определенную частицу в заданном месте пространства, не интересуясь, где находятся все остальные частицы. Эти функции содержат меньше сведений о системе, чем первоначальная функция от f аргументов, поскольку эти функции можно получить однозначно из последней, но не наоборот. (В рассмотренном выше примере ящика из двух половин, в которых находятся две частицы, из утверждения о том, что «для каждой частицы равновероятно находиться в первой или второй половине ящика», еще нельзя получить каких-либо сведений об относительных частотах случаев: «обе частицы в одной половине» и «обе частицы в разных половинах».)

Знание функций $W_1, \ldots, W_N$ равноценно знанию функции $W(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ только в одном частном случае, а именно, когда эта функция W распадается на произведение

$$W(q_1, \ldots, q_f) = W_1(q_1, q_2, q_3) W_2(q_4, q_5, q_6) \ldots W_N(q_{3N-2}, q_{3N-1}, q_{3N}).$$

В этом частном случае мы говорим, что частицы статистически независимы.

Утверждение о существовании вероятности $W(q_1, \ldots, q_f; t)$ возможно лишь в предположении, что измерения координат разных частиц принципиально не возмущают одно другое, так что возможность использования знания координат некоторой частицы для предсказания результатов других измерений (например, положения этой частицы в более позднее время) не приводит к потере сведений о координатах другой частицы. Такое положение дел находится в тесной взаимосвязи с вопросом о том, насколько важна для существования вероятности *одновременность* измерений координат различных частиц. Этот вопрос можно поставить и так: при каких условиях существует вероятность

$$W(x_k^{(1)}, t^{(1)}; x_k^{(2)}, t^{(2)}; \ldots; x_k^{(N)}, t^{(N)})\, dq_1 \ldots dq_{3N} \tag{5.2}$$

найти первую частицу в момент времени $t^{(1)}$ в элементе объема между $x_k^{(2)}$ и $x_k^{(1)}+dx_k^{(1)}$, вторую частицу в момент времени $t^{(2)}$ в элементе объема между $x_k^{(2)}$ и $x_k^{(2)}+dx_k^{(2)}$, . . ., N-ю частицу в момент времени $t^{(N)}$ в элементе объема между $x_k^{(N)}$ и $x_k^{(N)}+dx_k^{(N)}$. В общем случае, т. е. при наличии каких-либо сил взаимодействия между частицами, отсутствие взаимных помех при измерениях гарантировано тогда и только тогда, когда для расстояния r_{ab} между какими-нибудь двумя частицами (a, b) и соответствующих времен выполняется условие

$$|t_a - t_b| < \frac{r_{ab}}{c}\,. \tag{5.3}$$

Действительно, изменение силового воздействия частицы a на частицу b, вызванное измерением координат частицы a, может распространяться со скоростью, не превышающей скорость света c. *Поскольку в релятивистской квантовой механике предполагается, что вероятность* $W(x_1x_2x_3;\ t)\,dx_1dx_2dx_3$ *для координат* о д н о й *частицы вообще существует, мы обязаны предполагать, что существует и вероятность* (5.2), *если значения аргументов удовлетворяют условию (5.3)* [32]. В нерелятивистской волновой механике можно считать скорость света c бесконечно большой, и поэтому мы ограничимся случаем, когда

$$t^{(1)} = t^{(2)} = \ldots = t^{(N)} = t.$$

2. В качестве естественного обобщения аналогичного предположения на случай *одной* частицы мы принимаем и здесь, что существует функция [33]

$$\psi(q_1 \ldots q_f;\ t),$$

такая, что

$$W(q_1, \ldots, q_f;\ t)dq = \psi^*\psi\, dq. \tag{5.4}$$

Эта функция ψ снова должна удовлетворять уравнению типа (4.3)

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi,$$

где $\hat{H}$ — *линейный* оператор. Функция $(\hat{H}\psi)(q_1 \ldots q_f;\ t)$ при этом однозначно определяется функцией $\psi(q_1 \ldots q_f;\ t)$ для *того же* момента времени t, так что знания ψ в другие моменты времени не требуется. Чтобы удовлетворить условию

$$\frac{d}{dt}\int\psi\psi^* dq = 0,$$

оператор $\hat{H}$ должен быть эрмитовым, т. е. для двух произвольных функций ψ_1 и ψ_2, удовлетворяющих только известным условиям регулярности,

---

[32] См. *P. A. M. Dirac, V. Fock, B. Podolsky.* Phys. Z. Sowiet Union, 1932, 2, 468; *F. Bloch.* Phys. Z. Sowjet Union, 1934, 5, 301.

[33] О необходимости нескольких ψ-функций для частиц со спином см. § 13.

должно выполняться соотношение, аналогичное уравнению (4.4):

$$\int \psi_1^* \hat{H} \varphi_2 dq = \int \psi_2 (\hat{H}\psi_1)^* dq.$$

3. Обобщая соотношения (3.1″) и (3.4), предположим также, что функция

$$\varphi(p_1, \ldots, p_f; t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^f}} \int \psi(q_1, \ldots, q_f; t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(p_1 q_1 + \ldots + p_f q_f)\right] dq \tag{5.5}$$

и ее обращение

$$\psi(q_1, \ldots, q_f; t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^f}} \int \varphi(p_1, \ldots, p_f; t) \exp\left[+\frac{i}{\hbar}(p_1 q_1 + \ldots + p_f q_f)\right] dp \tag{5.5′}$$

в соответствии с формулой

$$W(p_1 \ldots p_f; t)\, dp = \varphi\varphi^* dp \tag{5.6}$$

дают вероятность найти в момент времени t импульс частицы в интервале $p_k, p_k + dp_k$. В этих выражениях применяются обозначения $dq = dq_1 \ldots dq_f$ и $dp = dp_1 \ldots dp_f$. Далее имеется соотношение полноты

$$\int \varphi^* \varphi dp \equiv \int \psi^* \psi dq. \tag{5.7}$$

Отсюда, интегрируя по частям, совершенно аналогично (3.24) и (3.24′) находим, если F — целая рациональная функция f переменных:

$$\bar{F}(q_1 \ldots q_f) = \int \psi^* F \psi dq = \int \varphi^* \left[\hat{F}\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_1}, \ldots, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_f}\right) \varphi\right] dp, \tag{5.8}$$

$$\bar{F}(p_1 \ldots p_f) = \int \varphi^* F \varphi dp = \int \psi^* \left[\hat{F}\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}\right) \psi\right] dq. \tag{5.8′}$$

Эти соотношения мы разъясним позднее.

Что касается выбора оператора Гамильтона $\hat{H}$, то прежде всего следует предположить, что в случае, когда взаимодействие между частицами отсутствует, но на частицы могут действовать произвольные *внешние* силы, оператор Гамильтона распадается на независимые слагаемые

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} + \ldots + \hat{H}^{(N)}, \tag{5.9}$$

причем $\hat{H}^{(1)}$ изменяет только функцию $\psi(x_k^{(1)})$, содержащую координаты первой частицы, тогда как функции, содержащие только координаты других частиц, этот оператор оставляет неизменными. Кроме того, имеем

$$\hat{H}^{(1)} [\psi(q^{(1)})\, \psi(q^{(2)} \ldots q^{(N)})] = [\hat{H}^{(1)} \psi(q^{(1)})]\, \psi(q^{(2)} \ldots q^{(N)}).$$

Аналогичные соотношения выполняются для операторов $\hat{H}^{(2)}, \ldots, \hat{H}^{(N)}$. Таким образом, если функции

$$\psi^{(1)}(q^{(1)}), \ldots, \psi^{(N)}(q^{(N)})$$

есть решения волновых уравнений

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^{(a)}}{\partial t} = \hat{H}^{(a)}\psi^{(a)} \quad (a = 1, 2, \ldots, N)$$

изолированной системы, то функция

$$\psi = \psi^{(1)}\psi^{(2)}\ldots\psi^{(N)} \tag{5.10}$$

будет решением (правда, не самым общим) уравнения

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = [\hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} + \ldots + \hat{H}^{(N)}]\,\psi.$$

Следовательно, аддитивному разложению оператора Гамильтона на независимые слагаемые соответствует представление волновой функции в виде произведения независимых сомножителей. Это находится в согласии с тем, что для статистически независимых частиц вероятность $W(q_1, \ldots, \ldots, q_f; t)$ имеет вид произведения. Так как ψ для любого момента времени однозначно определяется своим значением в некоторый момент времени t_0, то мы можем сказать: если для несвязанных частиц волновая функция в некоторый момент времени распадается на произведение, то она будет оставаться произведением для всех моментов времени. Справедливо также и следующее утверждение: если механически несвязанные частицы в некоторый момент времени t_0 статистически независимы, то они будут сохранять статистическую независимость всегда.

Таким образом, на основании предыдущего параграфа мы знаем теперь оператор Гамильтона $\hat{H}_0$ для несвязанных частиц, находящихся под действием внешних сил. Этот оператор имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_{a=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m^{(a)}}\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{\partial}{\partial x_k^{(a)}} - \frac{i}{\hbar}\frac{e^{(a)}}{c}\Phi_k^{(a)}(x_l^{(a)})\right)^2 + V^{(a)}(x_l^{(a)})\right]. \tag{5.11}$$

Если силы взаимодействия между частицами сводятся к потенциалу $V(q_1 \ldots q_f)$, зависящему только от их координат, естественно положить

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = \hat{H}_0\psi + V(q_1 \ldots q_f)\,\psi. \tag{5.12}$$

Этому предположению удовлетворяют кулоновские электрические силы, ибо потенциал их имеет вид

$$V = \sum_{(a,b)}{}' \frac{e_a e_b}{r_{ab}}. \tag{5.13}$$

[В этой сумме $a \neq b$ и каждая пара (a, b) берется только один раз.] Вопросы магнитного взаимодействия будем рассматривать только при обсуждении нерелятивистской квантовой теории.

Выражения (5.11) — (5.13) для нерелятивистского волнового уравнения задачи многих тел, с точностью до необходимого дополнения, учитывающего спин (см. § 13), составляют основу для решения задач о строении атомов и молекул. Что касается их принципиального значения, то следует подчеркнуть, что потенциалы $\Phi_k^{(a)}$, $V^{(a)}$[34] и V взяты в них из классической теории; в частности, это относится и к кулоновскому потенциалу (5.13), который в свою очередь есть следствие уравнений Максвелла. Таким образом, современная волновая механика покоится на двух разных основаниях. Первое из них — это уравнение для волн материи (понимаемых лишь в символическом смысле), которое с точки зрения логики выглядит как обобщение классической механики частицы, учитывающее существование кванта действия. Второе — это электродинамические уравнения Максвелла, которые, конечно, тоже нуждаются в квантовомеханическом переосмыслении (см. другие статьи в этом томе «Handbuch der Physik»)[35].

Однако здесь мы будем считать потенциалы просто заданными пространственно-временны́ми функциями. Тогда на наш случай можно непосредственно перенести прежде всего уравнение непрерывности (3.14) и уравнение (3.22′) для изменения тока во времени. При этом целесообразно вместо $e^{(a)}$, $m^{(a)}$, $\Phi_k^{(a)}(x_l^{(a)})$, где $k = 1, 2, 3$, $(a) = 1, \ldots, N$, ввести обозначения e_k, m_k, Φ_k при $k = 1, 2, \ldots, f$, так что, например, $m_1 = m_2 = m_3 = m^{(1)}$, $m_4 = m_5 = m_6 = m^{(2)}$. Тогда в f-мерном координатном пространстве будет существовать вектор тока i_k $(k = 1, 2, \ldots, f)$ с f-компонентами, физический смысл которого заключается в том, что, например, i_1 есть вероятность того, что при заданном положении всех частиц первая частица пройдет в направлении от $-x_1$ к $+x_1$ (а не в обратном направлении) через единицу поверхности, перпендикулярную x_1. Этот вектор $\mathbf{i}$ в f-мерном координатном пространстве дается выражением

$$i_k = \frac{\hbar}{2m_k i}\left(\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial q_k} - \psi \frac{\partial\psi^*}{\partial q_k}\right) - \frac{e_k}{m_k c}\,\Phi_k \psi^* \psi \tag{5.14}$$

и удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} + \sum_{k=1}^{f} \frac{\partial i_k}{\partial q_k} = 0. \tag{5.15}$$

---

[34] На «внешние силы» следует смотреть как на вспомогательное понятие, применять которое удобно тогда, когда тела, создающие эти силы, не входят в рассматриваемую систему. В принципе можно было бы вообще исключить эти силы, если бы в квантовой теории строго учитывалось запаздывание взаимодействия.

[35] В «Handbuch der Physik», Bd. 5, 1958 содержатся статьи Ю. Швингера и Г. Чэллена о квантовании поля.— *Ред.*

Теперь можно взять также тензор напряжений в f-мерном пространстве в виде выражения, полностью аналогичного (4.20):

$$T_{\varkappa\lambda} = \frac{\hbar^2}{4m_\lambda}\left[-\psi^*\left(\frac{\partial}{\partial q_\lambda} - \frac{ie_\lambda}{\hbar c}\Phi_\lambda\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial q_\varkappa} - \frac{ie_\varkappa}{\hbar c}\Phi_\varkappa\psi\right) - \right.$$
$$-\psi\left(\frac{\partial}{\partial q_\lambda} + \frac{ie_\lambda}{\hbar c}\Phi_\lambda\right)\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial q_\varkappa} + \frac{ie_\varkappa}{\hbar c}\Phi_\varkappa\psi^*\right) +$$
$$+\left(\frac{\partial\psi}{\partial q_\varkappa} - \frac{ie_\varkappa}{\hbar c}\Phi_\varkappa\psi\right)\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial q_\lambda} + \frac{ie_\lambda}{\hbar c}\Phi_\lambda\psi^*\right) +$$
$$\left. + \left(\frac{\partial\psi^*}{\partial q_\varkappa} + \frac{ie_\varkappa}{\hbar c}\Phi_\varkappa\psi^*\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial q_\lambda} - \frac{ie_\lambda}{\hbar c}\Phi_\lambda\psi\right)\right]. \qquad (5.16)$$

Условие симметрии $T_{\varkappa\lambda} = T_{\lambda\varkappa}$ здесь выполняется только в том случае, когда $\varkappa$ и λ принадлежат одной и той же частице. Аналогично (4.19) имеем

$$m\frac{\partial i_\varkappa}{\partial t} = -\sum_\lambda \frac{\partial T_{\varkappa\lambda}}{\partial q_\lambda} + \left(-\frac{\partial\left(V + \sum\limits_a V^{(a)}\right)}{\partial q_\varkappa} - \frac{e_\varkappa}{c}\frac{\partial\Phi_\varkappa}{\partial t}\right)\psi^*\psi +$$
$$+ \frac{e_\varkappa}{c}\sum_\lambda\left(\frac{\partial\Phi_\lambda}{\partial q_\varkappa} - \frac{\partial\Phi_\varkappa}{\partial q_\lambda}\right) i_\lambda. \qquad (5.17)$$

При наших предположениях о Φ_k в последней сумме отличны от нуля только три числа (относящихся к одной и той же частице). Далее, аналогично (4.16″) и (4.23) находим

$$\frac{d\overline{q}_k}{dt} = \int i_k dq = \frac{1}{m_k}\left(\overline{p}_k - \frac{e_k}{c}\overline{\Phi}_k\right), \qquad (5.18)$$

$$m\frac{d^2\overline{q}_k}{dt^2} = \overline{K}_k, \qquad (5.19)$$

причем K_k определяется, как в (4.22).

Последние соотношения — уравнения движения — можно вывести из волнового уравнения весьма общим способом с помощью операторного исчисления. Мы обратимся сначала к соотношениям (5.5) и (5.5′), из которых следуют равенства (5.8) и (5.8′), если F — целая рациональная функция. Это позволяет сопоставить импульсам и координатам операторы, действующие следующим образом:

$$\hat{p}_k\psi(q_1 \ldots q_f) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\psi, \qquad \hat{q}_k\psi(q_1 \ldots q_f) = q_k\psi; \qquad (5.20)$$

$$\hat{p}_k\varphi(p_1 \ldots p_f) = p_k\varphi(p_1 \ldots p_f), \qquad \hat{q}_k\varphi(p_1 \ldots p_f) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\varphi. \qquad (5.20')$$

Отсюда следуют фундаментальные *перестановочные соотношения*:

$$\begin{aligned}
&\hat{p}_k\hat{q}_l - \hat{q}_l\hat{p}_k = \delta_{lk}\frac{\hbar}{i}, \qquad \delta_{lk} = \begin{cases}1, l = k,\\ 0, l \neq k,\end{cases}\\
&\hat{p}_k\hat{p}_l - \hat{p}_l\hat{p}_k = 0,\\
&\hat{q}_k\hat{q}_l - \hat{q}_l\hat{q}_k = 0.
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Например,

$$\hat{p}_k\hat{q}_k\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}(q_k\psi), \qquad \hat{q}_k\hat{p}_k\psi = q_k\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\psi.$$

Значит, действительно,

$$(\hat{p}_k\hat{q}_k - \hat{q}_k\hat{p}_k)\,\psi = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial q_k}(q_k\psi) - q_k\frac{\partial\psi}{\partial q_k}\right) = \frac{\hbar}{i}\psi.$$

Мы получили бы то же самое, если бы для проверки перестановочных соотношений взяли $\varphi(p_1 \ldots p_f)$. Аналогичным образом можно проверить далее остальные перестановочные соотношения (5.21). Эта форма перестановочных соотношений лишь по-другому выражает связь (5.5), (5.5′) между $\varphi(p)$ и $\psi(q)$.

Необходимо еще подчеркнуть, что $\hat{p}_k$ и $\hat{q}_k$ являются эрмитовыми (линейными) операторами. Ведь такие операторы определяются соотношением, аналогичным (4.4′),

$$\int \psi_1^*(\hat{H}\psi_2)\,dq = \int \psi_2(\hat{H}\psi_1)^*\,dq, \tag{5.22}$$

которое должно выполняться для произвольных функций ψ_1 и ψ_2, что для операторов (5.20) легко подтверждается. Заметим еще, что в результате двукратного применения (5.22) к двум эрмитовым операторам имеем:

$$\int (\hat{H}_1\psi_1)^*(\hat{H}_2\psi_2)\,dq = \int \psi_2\,[\hat{H}_2(\hat{H}_1\psi_1)]^*\,dq,$$

$$\int (\hat{H}_2\psi_2)^*(\hat{H}_1\psi_1)\,dq = \int \psi_1\,[\hat{H}_1(\hat{H}_2\psi_2)]^*\,dq,$$

следовательно,

$$\int \psi_2\,[\hat{H}_2(\hat{H}_1\psi_1)]^*\,dq = \int \psi_1^*\,[\hat{H}_1(\hat{H}_2\psi_2)]\,dq. \tag{5.23}$$

Отсюда следует, что если $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ — эрмитовы линейные операторы, то таковыми же будут и операторы:

$$\hat{F} = \hat{H}_1\hat{H}_2 + \hat{H}_2\hat{H}_1, \tag{5.24}$$

$$\hat{G} = i(\hat{H}_1\hat{H}_2 - \hat{H}_2\hat{H}_1). \tag{5.24′}$$

В частности, если $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ — коммутативные операторы, то оператор $\hat{H}_1\hat{H}_2$ также будет эрмитовым, и всякая целая рациональная функция $\hat{H}_1$ опять будет эрмитовым оператором. Если $\hat{A}$, $\hat{B}$ — два линейных оператора, то

мы часто будем применять сокращенное обозначение

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}). \tag{5.25}$$

Тогда

$$[\hat{A}_1\hat{A}_2, \hat{A}_3] \equiv \hat{A}_1 [\hat{A}_2\hat{A}_3] + [\hat{A}_1\hat{A}_3] \hat{A}_2, \tag{5.26}$$

$$[[\hat{A}_1, \hat{A}_2] \hat{A}_3] + [[\hat{A}_3, \hat{A}_1] \hat{A}_2] + [[\hat{A}_2, \hat{A}_3] \hat{A}_1] \equiv 0. \tag{5.27}$$

Пусть теперь $\hat{F}$ — произвольный эрмитов линейный оператор, не содержащий времени явно, и $\hat{H}$ — оператор Гамильтона. Вычислив изменение во времени среднего значения («математического ожидания»)

$$\overline{F} = \int \psi^* (\hat{F}\psi)\, dq, \tag{5.28}$$

получаем

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d\overline{F}}{dt} &= \hbar \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} (\hat{F}\psi)\, dq + \hbar \int \psi^* \left(\hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t}\right) dq = \\ &= i \int (\hat{H}\psi)^* (\hat{F}\psi)\, dq - i \int \psi^* [\hat{F}(\hat{H}\psi)]\, dq = \\ &= i \int \psi^* [(\hat{H}\hat{F})\psi]\, dq - i \int \psi^* [(\hat{F}\hat{H})\psi]\, dq, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\hbar \frac{d\overline{F}}{dt} = \int \psi^* ([\hat{H}, \hat{F}]\psi)\, dq = \overline{[\hat{H}, \hat{F}]} = i\,\overline{(\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H})}. \tag{5.29}$$

Но для всякой функции $F(p_1 \ldots p_f)$, зависящей только от импульсов p, имеем:

$$\hat{F}\hat{p}_k - \hat{p}_k\hat{F} = 0, \qquad \hat{F}\hat{q}_k - \hat{q}_k\hat{F} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{p}_k}. \tag{5.30}$$

Последняя формула справедлива для $F = p_i$ и $F = q_i$; далее, как вытекает из (5.26), она выполняется для $F_1 + F_2$ и F_1F_2, если она выполняется для F_1 и F_2. Отсюда следует, что эта формула справедлива для любой целой рациональной функции F, зависящей только от переменных p. Далее, в соответствии с определением $\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, для каждой функции $G(q_1) \ldots q_f)$, зависящей только от переменных q, справедливы соотношения:

$$\hat{p}_k\hat{G} - \hat{G}\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{G}}{\partial \hat{q}_k}, \quad \hat{q}_k\hat{G} - \hat{G}\hat{q}_k = 0. \tag{5.31}$$

Из соотношений (5.30) и (5.31) следует, что для всякой функции

$$\hat{H}(p, q) = \hat{F}(p_1 \ldots p_f) + \hat{G}(q_1 \ldots q_f), \tag{5.32}$$

где F — целая рациональная и G — произвольная функции, так что

$$\hat{H}\psi(q) = \left[\hat{F}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_1}, \ldots, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_f}\right) + \hat{G}(q_1 \ldots q_f)\right]\psi,$$

$$\hat{H}\hat{p}_k - \hat{p}_k\hat{H} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{q}_k}, \quad \hat{H}\hat{q}_k - \hat{q}_k\hat{H} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{p}_k}. \tag{5.33}$$

Наконец, пользуясь определением $\hat{p}_k$ и $\hat{q}_k$, эту формулу столь же легко доказать и для функции вида

$$\hat{H} = \hat{F}(p_1 \ldots p_f) + \sum_k [\hat{A}_k(q)\hat{p}_k + \hat{p}_k\hat{A}_k(q)] + \hat{G}(q_1 \ldots q_f). \tag{5.32'}$$

Такой вид имеет функция Гамильтона в декартовых координатах, которые мы применяли до сих пор. (Следует производить симметризацию слагаемых, содержащих сомножители A_k и p_k, что в соответствии с (5.24) необходимо для того, чтобы оператор $\hat{H}$ стал эрмитовым.)

Полагая, что в (5.29) $F = p_k$ или $F = q_k$, и принимая во внимание (5.33), получаем для величин, усредненных по волновым пакетам, отвечающим любому решению волнового уравнения, следующие соотношения:

$$\frac{d\bar{p}_k}{dt} = -\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)}, \quad \frac{d\bar{q}_k}{dt} = +\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right)}. \tag{5.34}$$

При этом, исходя из сказанного выше, мы воспользовались тем, что, например, под средним значением выражения вида

$$A_k(q)p_k + p_kA_k(q)$$

следует понимать (всегда вещественное) значение

$$\int \psi^* \left[A_k(q)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial q_k} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}(A_k(q)\psi)\right] dq.$$

Это — определение, которое оправдало себя во многих отношениях. Затем для $\hat{F} = \hat{H}$ в силу $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ из (5.29) следует, что в случае, когда H не зависит от времени явно, имеем:

$$\frac{d\bar{H}}{dt} = 0, \quad \bar{H} = \text{const}. \tag{5.35}$$

Эти равенства выражают закон сохранения энергии, так как $\bar{H}$ можно интерпретировать как среднее значение энергии по волновому пакету. Подобным же образом для полного импульса системы получаем:

$$\bar{P} = \overline{\sum_{(k)} p_k}, \quad \frac{d\bar{P}}{dt} = -\overline{\left(\sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\right) H}.$$

Это выражение обращается в нуль, если $\hat{H}$ зависит только от разностей координат $q_k - q_i$. Далее, рассмотрим момент импульса сначала

в отсутствие магнитного поля

$$\hat{J}_{ik} = \sum_{a=1}^{N} (\hat{q}_i^{(a)} \hat{p}_k^{(a)} - \hat{q}_k^{(a)} \hat{p}_i^{(a)}) \qquad (J_{ik} = -J_{ki}, i, k = 1, 2, 3). \tag{5.36}$$

Здесь (a) — номер частицы, пробегающий значения от 1 до N. Мы получаем

$$\frac{d\overline{J}_{jk}}{dt} = -\overline{\sum_{a=1}^{N} \left[q_i^{(a)} \frac{\partial V}{\partial q_k^{(a)}} - q_k^{(a)} \frac{\partial V}{\partial q_i^{(a)}} \right]}. \tag{5.37}$$

Как и в классической механике, правая часть этого уравнения обращается в нуль, если потенциальная энергия системы инвариантна относительно вращения всей системы как целого в пространстве. При наличии магнитного поля имеем

$$\frac{d\overline{q}_\varkappa}{dt} = \frac{1}{m} \left(\overline{p}_\varkappa - \frac{e}{c} \overline{\Phi}_\varkappa \right) = \int i_\varkappa dq, \tag{5.38}$$

причем $i_\varkappa$ определяется выражением (5.14). Далее, полагая $\mathscr{H}_{\varkappa\lambda} = \frac{\partial \Phi_\lambda}{\partial q_\varkappa} - \frac{\partial \Phi_\varkappa}{\partial q_\lambda}$ и применяя наше определение среднего значения, находим

$$\int \mathscr{H}_{\varkappa\lambda} i_\lambda dV = \frac{1}{2} \overline{(\mathscr{H}_{\varkappa\lambda} \dot{q}_\lambda + \dot{q}_\lambda \mathscr{H}_{\varkappa\lambda})} = \frac{1}{2m} \overline{(\mathscr{H}_{\varkappa\lambda} p_\lambda + p_\lambda \mathscr{H}_{\varkappa\lambda})} - \frac{e}{mc} \overline{\mathscr{H}_{\varkappa\lambda} \Phi_\lambda};$$

следовательно,

$$m \frac{d^2 \overline{q}_\varkappa}{dt^2} = - \frac{\partial \overline{\left(V + \sum_a V^{(a)} \right)}}{\partial q_\varkappa} - \frac{e_\varkappa}{c} \overline{\frac{\partial \Phi_\varkappa}{\partial t}} + \frac{e_\varkappa}{c} \frac{1}{2} \sum_\lambda \overline{(\mathscr{H}_{\varkappa\lambda} \dot{q}_\lambda + \dot{q}_\lambda \mathscr{H}_{\varkappa\lambda})} = \overline{K}_\varkappa .$$

Учитывая, что

$$\hat{J}_{ik} = \sum_{a=1}^{N} m^{(a)} (q_i^{(a)} \dot{q}_k^{(a)} - q_k^{(a)} \dot{q}_i^{(a)}) =$$
$$= \sum_{a=1}^{N} \left[(q_i^{(a)} p_k^{(a)} - p_k^{(a)} q_i^{(a)}) - \frac{e^{(a)}}{c} (q_i^{(a)} \Phi_k^{(a)} - q_k^{(a)} \Phi_i^{(a)}) \right], \tag{5.36'}$$

имеем

$$\overline{J_{ik}} = \sum_{a=1}^{N} m^{(a)} \int [q_i^{(a)} i_k^{(a)} - q_k^{(a)} i_i^{(a)}] \, dq, \tag{5.36''}$$

$$\frac{d\overline{J}_{ik}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{(a)} [\overline{(q_i^{(a)} K_k^{(a)} - q_k^{(a)} K_i^{(a)})} + \overline{(K_k^{(a)} q_i^{(a)} - K_i^{(a)} q_k^{(a)})}]. \tag{5.37'}$$

Здесь под $\widehat{K}_k^{(a)}$ понимается оператор рассматриваемой компоненты силы. Последнее равенство следует также непосредственно из (5.17). Правая часть (5.37) снова обращается в нуль, если система обладает симметрией по отношению к вращению вокруг оси, перпендикулярной плоскости $(x_i x_k)$ (см. § 13).

Остановимся еще на случае, когда вместо декартовых применяются другие координаты. Поскольку классическая функция Гамильтона принимает здесь более общий вид квадратичной формы от p с коэффициентами, зависящими каким-нибудь образом от q, то в выборе последовательности сомножителей $f(q)$ и p_k возникает, вообще говоря, двузначность. Эту последовательность можно установить не иначе, как с помощью перехода к декартовым координатам [36]. В противоположность этому можно указать разумные правила образования частных производных по p_k и q_k этого более общего выражения[37]. Именно, можно принять, что, по определению, при дифференцировании произведения двух функций F_1F_2 *для этого порядка следования сомножителей* должно выполняться равенство

$$\frac{\partial}{\partial X}(\widehat{F}_1\widehat{F}_2) = \frac{\partial \widehat{F}_1}{\partial X}\widehat{F}_2 + \widehat{F}_1\frac{\partial \widehat{F}_2}{\partial X}. \tag{5.39}$$

Отсюда для произведения любого числа сомножителей по индукции следует

$$\frac{\partial}{\partial X}(\widehat{F}_1 \ldots \widehat{F}_n) = \frac{\partial \widehat{F}_1}{\partial X}\widehat{F}_2 \ldots \widehat{F}_N + \widehat{F}_1\frac{\partial \widehat{F}_2}{\partial X}\widehat{F}_3 \ldots \widehat{F}_n + \ldots + \widehat{F}_1 \ldots \widehat{F}_{n-1}\frac{\partial \widehat{F}_n}{\partial X}. \tag{5.39'}$$

Здесь вместо X можно подставить любую из переменных $p_1 \ldots q_f$. В этом случае уравнения (5.33) всегда справедливы, если $\widehat{H}$ — целая рациональная функция p, зависящая произвольным образом от q, в соответствии с (5.29) формулы (5.34) будут тогда следствиями волнового уравнения.

Сформулируем еще волновое уравнение в произвольных криволинейных координатах. Пусть линейный элемент определяется формулой (по дважды встречающимся индексам здесь и в последующем всегда подразумевается суммирование)

$$ds^2 = g_{\varkappa\lambda}dq_\varkappa dq_\lambda,$$

где $g_{\varkappa\lambda} = g_{\lambda\varkappa}$ — произвольные функции $q_\varkappa$ и масса предполагается включенной в $g_{\varkappa\lambda}$. Пусть величины $g^{\varkappa\lambda}$ образуют матрицу, обратную $g_{\varkappa\lambda}$, и $D = \sqrt{|g|}$ означает квадратный корень из определителя $|g| = |g_{\varkappa\lambda}|$ матрицы $g_{\varkappa\lambda}$. Тогда в соответствии с (5.11) и (5.12) волновое уравнение в этих координатах будет иметь вид

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2}\frac{1}{D}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\varkappa} + A_\varkappa\right) D g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right)\psi + V\psi. \tag{5.40}$$

[36] *B. Podolsky*. Phys. Rev., 1928, 32, 812.

[37] *M. Born, P. Jordan, W. Heisenberg*. Z. Phys., 1926, 35, 557.

Здесь $A_\varkappa$ — векторный потенциал, умноженный на $-e_\varkappa/c$. Полагая

$$\rho = D\psi\psi^*,$$

$$i^\varkappa = Dg^{\varkappa\lambda}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\psi\right) + \psi\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\psi^*\right)\right],$$

получаем уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial i^\varkappa}{\partial q_\varkappa} = 0.$$

Вследствие появления в выражении для плотности множителя D оператор $\hat{F}$ будет теперь называться эрмитовым, если

$$\int D\psi^*(\hat{F}\psi)\,dq = \int D(\hat{F}\psi)^*\psi dq.$$

Если оператор импульса $\hat{p}_\varkappa$ является эрмитовым в этом смысле и, кроме того, удовлетворяет перестановочным соотношениям

$$\hat{p}_\varkappa\hat{q}_\varkappa - \hat{q}_\varkappa\hat{p}_\varkappa = \frac{\hbar}{i},$$

то справедливо соотношение

$$\hat{p}_\varkappa\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{\sqrt{D}}\frac{\partial\sqrt{D}\psi}{\partial q_\varkappa}.$$

Связь этого оператора с волновым уравнением и током установить нетрудно.

В частном случае пространственных сферических координат

$$ds^2 = m(dr^2 + r^2d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta d\varphi^2),$$

и, значит,

$$D = r^2\sin\vartheta, \qquad g^{rr} = \frac{1}{m}, \qquad g^{\vartheta\vartheta} = \frac{1}{m}\frac{1}{r^2}, \qquad g^{\varphi\varphi} = \frac{1}{m}\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}.$$

Для дальнейших применений заметим, что в этом случае

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rf).$$

Поэтому в соответствии с (5.40), применяя обозначения

$$\hat{p}_r\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\psi), \qquad \hat{P}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right), \tag{5.41}$$

оператор Гамильтона можно записать здесь в простой форме

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{P}^2}{r^2}\right) + V. \tag{5.42}$$

Такая запись часто встречается в старых работах по квантовой механике.

§ 6. Стационарные состояния как собственные значения

Из решений общего волнового уравнения (4.3),

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}, q\right)\psi, \tag{6.1}$$

особый интерес представляют те, для которых как плотность $\psi^*\psi$, так и плотность тока постоянны во времени. При этом мы предполагаем теперь всюду, что входящие в $\hat{H}$ полевые величины V, Φ_k не содержат времени явно. Тогда исследуемые решения будут соответствовать так называемым *стационарным состояниям* системы. Чтобы как $\psi^*\psi$, так и $\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial q_k} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial q_k}$ не зависели от времени, функция ψ должна иметь вид

$$\psi = u(q)\, e^{-if(t)},$$

причем u не зависит от t, а f — от q. Из уравнения (6.1) следует затем

$$\hbar\frac{df}{dt}u(q) = \hat{H}\,[u(q)].$$

Это, очевидно, возможно только в том случае, когда df/dt не зависит от времени. Таким образом, мы можем положить:

$$\psi_E = u(q)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \tag{6.2}$$

$$\hat{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}, q\right)u = Eu. \tag{6.3}$$

Мы имеем здесь однородное линейное дифференциальное уравнение, содержащее один параметр. Как известно, такие дифференциальные уравнения не всегда имеют регулярные решения для всех значений E, и поэтому мы говорим о *проблеме собственных значений.* Чтобы установить условия регулярности для проблемы [38], будем исходить из уравнения, справедливого для двух любых функций u, v:

$$\int v^*(\hat{H}u)\,dq = \int u(\hat{H}v)^*\,dq. \tag{6.4}$$

Функции, допустимые в качестве решений уравнения (6.3), должны удовлетворять требованию, чтобы их особые точки не нарушали «эрмитовость» или комплексную «самосопряженность» оператора $\hat{H}$. В частности, соотношение (6.4) должно выполняться, если одна из этих функций регулярна. В остальном относительно области значений q и класса функций u можно делать весьма общие предположения. [При этом, вообще говоря,

[38] См. по этому поводу *J. v. Neumann.* Göttinger Nachr., 1927, 1. Позднее этот вопрос снова был рассмотрен Яффе (*G. Jaffé.* Z. Phys., 1930, 66, 770). Однако нам представляется, что наиболее общее решение вопроса дается в цитируемой работе Неймана.

dq следует понимать как элемент объема $\rho(q)\,dq_1\ldots dq_f$ с соответствующей весовой функцией $\rho(q)$.] Например, при вращениях твердого тела могут применяться угловые переменные, которые изменяются только от 0 до 2π или от 0 до π. Речь может также идти о функциях на ограниченном интервале [например, $(-1, +1)$], принимающих при -1 и $+1$ одно и то же значение, или же о функциях, определенных в полупространстве $(0, \infty)$ и обращающихся в нуль при $q = 0$. Но соотношение (6.4) всегда должно выполняться в классе функций, определенном краевыми условиями и требованиями регулярности. При этом необходимо, чтобы u и v были всюду регулярными. Учитывая, что $\psi\psi^* = uu^*$ имеет смысл плотности вероятности, естественно потребовать, чтобы существовал (т. е. был конечным) интеграл

$$\int uu^* dq, \tag{6.5}$$

взятый по всей области значений q. Во многих случаях этим требованием определяются *дискретные* собственные значения E. В случае же непрерывных значений E требование (6.5) можно несколько ослабить, как это видно на примере свободных частиц. Решением уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u = Eu$$

служит плоская волна

$$u_{p_1\ldots p_f} = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_1 q_1 + \ldots + p_f q_f)\right],$$

причем $p_1, \ldots, p_f$ появляются как постоянные интегрирования. Для этих плоских волн условие (6.5), очевидно, не выполняется. В действительности плоские волны физически представляют особый предельный случай, поскольку здесь вероятность найти частицу вне данного конечного объема бесконечно велика по сравнению с вероятностью обнаружить эту частицу внутри упомянутого объема; определенное значение приобретает только отношение вероятностей найти частицу в двух различных конечных областях пространства[39]. Однако, как уже было показано в § 2, эта сингулярность исчезает, как только мы переходим к волновым пакетам. Если мы, интегрируя по конечной, но как угодно малой области p-пространства, образуем величину

$$\bar{u}_{p_k', p_k''} = \int\limits_{p_k'}^{p_k''} dp_1 \ldots dp_f u_{p_1\ldots p_f},$$

то будет существовать интеграл от $\bar{u}\bar{u}^*$ по всему q-пространству. Таким образом, для случая, когда собственные функции зависят непрерывно от

---

[39] Ср. *P. A. M. Dirac.* Quantenmechanik, 1930, S. 187. (Русск. перев. с 4-го англ. изд.: *П. А. М. Дирак.* Принципы квантовой механики. М., 1960.— *Ред.*).

некоторых параметров $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$ (сокращенно обозначенных буквой λ без индекса), вместо (6.5) мы должны требовать, чтобы для величин

$$\bar{u}_{\lambda', \lambda''} = \int\limits_{\lambda'}^{\lambda''} u_\lambda(q)\, d\lambda \tag{6.6}$$

(где $d\lambda$ — сокращенное обозначение $d\lambda_1 \ldots d\lambda_n$) существовал интеграл

$$\int \bar{u}^*_{\lambda', \lambda''}(q)\, \bar{u}_{\lambda', \lambda''}(q)\, dq. \tag{6.7}$$

Только эти «элементарные пакеты» $\bar{u}_{\lambda',\lambda''}$ и должны удовлетворять соотношению (6.4) во всем q-пространстве.

Мы приходим к единой формулировке для дискретных и непрерывных собственных значений, полагая вообще

$$\bar{u}_\lambda = \int\limits_{\lambda_0}^{\lambda} u_\lambda(q)\, d\lambda + \sum_{p=\lambda_1}^{\lambda_n} u_p(q), \tag{6.6'}$$

где интеграл берется по непрерывным собственным значениям, лежащим в интервале $\lambda_0 \leqslant \lambda' < \lambda$, а сумма — по дискретным собственным значениям $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, расположенным в этом же интервале. Тогда $\bar{u}_\lambda$ может изменяться с λ скачкообразно. Однако для каждой непрерывной функции $f(\lambda)$ существует интеграл Стильтьеса

$$\int\limits_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda)\, d\bar{u}_\lambda = \int\limits_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda)\, u_\lambda(q)\, d\lambda + \sum_{p=\lambda_1}^{\lambda_n} u_p f(\lambda_p).$$

Теперь (совершенно независимо от существования u_λ) функцию $\bar{u}_\lambda$, которая может изменяться скачкообразно в зависимости от λ, можно охарактеризовать уравнением, представляющим собой обобщение (6.3):

$$(\hat{H}\bar{u}_{\lambda''}) - (\hat{H}\bar{u}_{\lambda'}) = \int\limits_{\lambda'}^{\lambda''} [\hat{H} d\bar{u}_\lambda] = \int\limits_{\lambda'}^{\lambda''} E(\lambda)\, d\bar{u}_\lambda. \tag{6.3'}$$

Здесь значения E в точках скачков $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ функций $\bar{u}_\lambda$ выступают как дискретные собственные значения $E_1, E_2, \ldots$

Для исследования особенностей u и v, совместимых с уравнением (6.4), необходимо вернуться к уравнению

$$\int [v^* \hat{H} u - u (\hat{H} v)^*]\, dq = \oint i_N (v^*, u)\, df, \tag{6.8}$$

которое при интегрировании по конечному объему q-пространства получается из уравнения непрерывности

$$v^* \hat{H} u - u (\hat{H} v)^* = \operatorname{Div} \hat{\mathbf{i}}(v^*, u).$$

Здесь $\hat{\mathbf{i}}(\psi^*, \psi)$ — обычная плотность тока, формально возникающая при подстановке $\psi^* \to v^*$, $\psi \to u$ в $\hat{\mathbf{i}}(v^*, u)$; под Div понимается оператор ди-

вергенции в f-мерном пространстве (возможно, в криволинейных координатах), интеграл же по поверхности в правой части (6.8), в котором i_N означает составляющую $\mathfrak{i}$ по направлению внешней нормали, следует брать по замкнутой поверхности, ограничивающей область V. В частности, если в левой части уравнения (6.8) стоит одномерный интеграл, то правая часть (6.8) вырождается в разность значений $\mathfrak{i}$ на пределах интегрирования $q_1 q_2, \ldots$ В тех случаях, когда входящие в $\widehat{H}$ потенциальные функции сингулярны, необходимо требовать, чтобы в уравнении (6.8) интеграл по поверхностям, окружающим особые точки, можно было сделать как угодно малым.

Отсюда легко сделать выводы для следующих случаев.

а) Допустим, что дана одномерная задача с функцией Гамильтона

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}-\frac{e}{c}\Phi(x)\right)^2+V(x).$$

Пусть в точке x_0 $\Phi(x)$ или $V(x)$ или же обе эти функции имеют разрыв. Поскольку здесь

$$i(v^*, u)=\frac{1}{2m}\left[v^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{du}{dx}-\frac{e}{c}\Phi(x)u\right)-u\left(\frac{\hbar}{i}\frac{dv^*}{dx}+\frac{e}{c}\Phi(x)v^*\right)\right],$$

необходимо потребовать, чтобы выражение

$$\frac{du}{dx}-\frac{i\hbar e}{c}\Phi(x)u \tag{6.9}$$

было непрерывно; функция u была непрерывна при $x=x_0$. Это должно выполняться для всех рассматриваемых функций, а значит, и для $v(x)$.

б) Пусть для частицы в обычном пространстве потенциал V сингулярен. Интеграл $\oint i_N df$ по малой сфере с центром в начале координат приобретает вид

$$r^2\int\left[v^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial u}{\partial r}-\frac{e}{c}\Phi_r u\right)-u\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial v^*}{\partial r}+\frac{e}{c}\Phi_r v^*\right)\right]d\Omega.$$

Если все функции v, u имеют вид $\bar{v}/r^\alpha$, $\bar{u}/r^\alpha$, где функции $\bar{v}$, $\bar{u}$ регулярны в начале координат (например, обращаются в нуль, но это совсем не обязательно), то видно, что должно быть $2-2\alpha>0$ и таким образом $\alpha<1$, дабы для всех регулярных функций $\bar{u}$, $\bar{v}$ этот интеграл обращался в нуль в пределе $r=0$. Другими словами, функции u и v для $r=0$ должны стремиться к бесконечности безусловно медленнее, чем $1/r$; собственная функция, для которой $\lim(ru)=A\neq 0$, недопустима (хотя $\int_0^\infty u^* u r^2 dr$ для такой функции существует).

Итак, мы сформулировали теперь полностью определенную задачу на собственные значения и получили тем самым естественный и свободный

от произвола метод нахождения возможных дискретных или непрерывных значений энергии системы. Этот метод был предложен Э. Шредингером [40], тогда же сумевшим показать, что для электрона с зарядом $-e$, находящегося в поле неподвижного ядра с зарядом $+Ze$ и, значит, обладающего потенциальной энергией $V = -Ze^2/r$, из выведенного им волнового уравнения [см. (5.12) и (5.13)]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u + \left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)u = 0$$

получаются дискретные отрицательные собственные значения энергии $-Rh/1^2$, $-Rh/2^2$, ..., $-Rh/n^2$ и примыкающие к ним непрерывные положительные собственные значения $(0 \leqslant E < +\infty)$. При этом

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}Z^2$$

представляет собой постоянную Ридберга, умноженную на квадрат зарядового числа ядра. (То обстоятельство, что здесь мы имеем смешанный — дискретный и непрерывный — спектр собственных значений, существенно связано с поведением потенциальной функции на больших расстояниях r, а именно с ее медленным возрастанием от отрицательных значений до нуля. Особенность же V в нуле, напротив, в этом отношении не играет никакой роли, так как точечное ядро с тем же успехом можно заменить малым заряженным шаром.)

Простейшим примером системы, обладающей только дискретными уровнями энергии, является гармонический осциллятор, который в одномерном случае имеет потенциальную энергию

$$V = \frac{m}{2}\omega^2 x^2,$$

в трехмерном случае, если только он изотропный,— потенциальную энергию

$$V = \frac{m}{2}\omega^2 r^2.$$

Здесь ω — круговая частота осциллятора. Уровни энергии для линейного осциллятора будут

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots),$$

для изотропного пространственного осциллятора

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots).$$

В рассмотренных только что случаях (а также в случае свободной частицы) последовательность уровней энергии ограничена снизу: сущест-

---

[40] См. прим. 5.

вует наименьшее значение энергии. То, что это бывает далеко не всегда, видно из примера

$$V = -Fx,$$

что соответствует постоянной силе в направлении $+x$.

В качестве примера вычислений в криволинейных координатах мы остановимся здесь на частном случае полярных координат, которые находят применение также в упомянутой задаче об атоме водорода; эти координаты имеют особенно важное значение для задачи об одной частице в центральном поле, т. е. в таком поле, в котором потенциальная энергия $V(r)$ зависит только от расстояния r частицы от неподвижного центра [см. по этому поводу уравнения (5.41) и (5.42)]. Оператор Δ в полярных (сферических) координатах r, ϑ, φ принимает вид

$$\Delta u \equiv \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(ru) + \frac{1}{r^2}\hat{\Omega}u,$$

где оператор

$$\hat{\Omega} \equiv \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

просто связывается с оператором момента импульса частицы. Именно, первая компонента этого оператора определяется как

$$\hat{P}_1 = \frac{\hbar}{i}\left(x_2\frac{\partial}{\partial x_3} - x_3\frac{\partial}{\partial x_2}\right).$$

Остальные компоненты получаются отсюда циклической перестановкой. Квадрат вектора момента импульса

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2$$

равен просто

$$\hat{P}^2 = -\hbar^2\hat{\Omega}.$$

В случае центрального поля волновое уравнение (6.3) допускает разделение переменных в виде

$$u = f(r)\,Y(\vartheta, \varphi),$$

причем Y удовлетворяет уравнению

$$\hat{\Omega}Y = \lambda Y, \tag{6.10}$$

в котором λ есть просто число, а $f(r)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rf) + \frac{\lambda}{r^2}f\right] + V(r)f = Ef.$$

Теперь надо найти решения уравнения (6.10) и определить собственные значения оператора $\hat{\Omega}$. Ответ хорошо известен [41]. Только при

$$\lambda = -l(l+1), \tag{6.10'}$$

[41] *R. Courant, D. Hilbert.* Methoden der mathematischen physik. Berlin, 1924, S. 258. (Русск. перев.: *Р. Курант, Д. Гильберт.* Методы математической физики т. 1. М., Гостехиздат, 1933, стр. 299—300.— *Ред.*).

где l — неотрицательное *целое* число ($l \geqslant 0$), уравнение (6.10) имеет несингулярные решения, а именно общие шаровые функции порядка l. При данном λ существуют $(2l+1)$ линейно-независимых шаровых функций. Собственные значения оператора $\hat{P}^2$ равны, таким образом, $\hbar^2 l(l+1)$. Функции $Y_l(\vartheta, \varphi)$ можно выбрать так, что оператор

$$\hat{P}_3 = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

будет соответствовать просто умножению функции $Y_l(\vartheta, \varphi)$ на свое собственное значение. Оно равно $\hbar m$, где целое число m пробегает значения от $-l$ до $+l$, так что

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = Y_{l,m}(\vartheta)\, e^{im\varphi}.$$

Функции $Y_{l,m}$ ортогональны, что для заданного l и разных m очевидно сразу, а для разных l вытекает из дифференциального уравнения. Действительно, для любых двух функций Y_1 и Y_2 имеем

$$\sin\vartheta\,(Y_1\hat{\Omega}Y_2 - Y_2\hat{\Omega}Y_1) \equiv \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left[\sin\vartheta\left(Y_1\frac{\partial Y_2}{\partial\vartheta} - Y_2\frac{\partial Y_1}{\partial\vartheta}\right)\right] + \\ + \frac{\partial}{\partial\varphi}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\left(Y_2\frac{\partial Y_1}{\partial\varphi} - Y_1\frac{\partial Y_2}{\partial\varphi}\right)\right]$$

откуда, подставляя вместо Y_1 функцию Y_{lm} и вместо Y_2 — $Y^*_{l'm'}$, в соответствии с (6.10) находим

$$\int Y^*_{l'm'}Y_{lm}\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 0 \quad \text{при} \quad l \neq l'.$$

В связи с этим представляет интерес обсудить возможность многозначных решений уравнения (6.10). В самом деле, можно было бы усомниться в том, что требование однозначности функций u является необходимым, так как непосредственный физический смысл имеет только плотность $\psi^*\psi$, отвечающая общему решению $\sum c_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)u_n$. Если все функции u_n рассматриваемой системы при обходе по некоторым замкнутым контурам окажутся умноженными на один и тот же множитель, модуль которого равен единице, то плотность $\psi^*\psi$ все же останется однозначной.

Общий критерий допустимости собственных функций, не предполагаемых заранее однозначными, был указан Паули [42]. Этот критерий состоит в том, что повторное применение к собственным функциям операторов, соответствующих физическим величинам, не должно выводить эти функции за пределы класса собственных функций с интегрируемым квадратом. В рассмотренном нами примере такими операторами являются операторы компонент момента импульса P_1, P_2, P_3, и критерий приводит к исключению всех неоднозначных шаровых функций, в частности шаровых функций с полуцелым индексом. Критерий допустимости собственных функций

[42] *W. Pauli*. Helv. phys. acta, 1939, 12, 147. (Русск. перев.: *В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*): см. также *M. Fierz*. Helv. phys. acta, 1943, 17, 27.

здесь, как и в других примерах, оказывается равнозначным требованию, чтобы собственные функции образовывали базис представления группы преобразований, сопоставленный проблеме собственных значений (см. § 13). В рассмотренном выше примере такой группой является группа вращений трехмерного пространства, для которой, как правило, только шаровые функции целочисленного порядка определяют представление.

Примером, когда на основании приведенного выше критерия разрешаются неоднозначные собственные функции, может служить шаровой волчок [43]. Здесь волновые функции зависят от трех эйлеровых углов ϑ, φ, ψ. Если из этих углов образовать две комплексные величины, определенные равенствами (13.26) § 13:

$$\alpha = \cos\frac{\vartheta}{2}\exp\left[\frac{i}{2}(\varphi+\psi)\right], \qquad \beta = i\sin\frac{\vartheta}{2}\exp\left[\frac{i}{2}(\varphi-\psi)\right],$$

расщепление которых на вещественную и мнимую части дает четыре вещественные величины, сумма квадратов которых равна единице, то достаточно потребовать, чтобы собственные функции были однозначными на поверхности шара в четырехмерном пространстве. Отсюда следует возможность собственных функций, двузначных относительно углов Эйлера. Собственными функциями здесь на самом деле будут гармонические полиномы на этой трехмерной гиперповерхности четырехмерного шара. С точки зрения теории групп они образуют прямое произведение двух представлений группы вращений трехмерного пространства, причем одно представление соответствует вращению в системе координат, жестко связанной с данным телом, а второе — вращению в неподвижной системе координат. Сюда включаются и представления с полуцелыми квантовыми числами (см. § 13).

Собственные функции обладают важным свойством, которое вытекает непосредственно из основного уравнения (6.4) для оператора $\hat{H}$, если мы подставим туда вместо v и u решения u_n и u_m, соответствующие двум различным значениям энергии E_n и E_m. При этом рассмотрим сначала случай дискретных собственных значений, который предоставляет нам возможность применить это соотношение непосредственно к собственным функциям. Для этого случая имеем [44]

$$E_n\int \overset{*}{u}_m u_n dq = E_m\int u_n \overset{*}{u}_m dq,$$

следовательно,

$$\int \overset{*}{u}_m u_n dq = 0 \quad \text{при} \quad E_n \neq E_m. \qquad (6.11)$$

---

[43] См. *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, 1939, S. 162. (Русск. перев.: *А. Зоммерфельд.* Строение атома и спектры, т. 2, стр. 135.— *Ред.*); *H. B. G. Casimir.* Rotation of a rigid body in quantum mechanics. Thesis, 1931; *F. Hund.* Z. Phys., 1928, 51, 11.

[44] Здесь уже сделано предположение, что все значения E вещественны. Но это следует из (6.4) для $v = u = u_n$, так как тогда это соотношение принимает вид $E_n\int \overset{*}{u}_n u_n dV = \overset{*}{E}_n\int u_n \overset{*}{u}_n dV$; значит, $\overset{*}{E}_n = E_n$.

Это свойство называется *ортогональностью собственных функций*. Здесь надо сказать, что одному значению энергии E_n могут соответствовать несколько линейно-независимых собственных функций. Наиболее общее решение для этого значения энергии тогда будет иметь вид

$$u_n = c_1 u_{n,1} + c_2 u_{n,2} + \ldots + c_g u_{n,g},$$

где $c_1, \ldots, c_g$ — произвольные постоянные. Их число g — *кратность вырождения* состояния — равно максимальному числу линейно-независимых решений, соответствующих этому состоянию. (В упомянутом выше примере атома водорода состояние n имеет кратность вырождения [45] n^2, для плоского осциллятора кратность равна $n+1$, состояния линейного гармонического осциллятора не вырождены.) Базис решений уравнения (6.3) $u_{n,1}, \ldots, u_{n,g}$ с заданными E_n всегда можно ортогонализовать, т. е., образуя соответствующие линейные комбинации, заменить другим базисом, в котором для всех пар различных функций u_n, u_m условие (6.11) выполняется; это мы будем предполагать в дальнейшем. Поскольку постоянный множитель в каждой функции u_n еще не определен, мы можем наложить на эти функции условие нормировки

$$\int \overset{*}{u}_n u_n dq = 1. \tag{6.11'}$$

После этого в u_n все еще останется неопределенным комплексный множитель с модулем 1.

Всякую произвольную функцию f, для которой существует $\int |f|^2 dq$, можно разложить в ряд

$$f \sim a_1 u_1 + \ldots + a_n u_n + \ldots, \tag{6.12}$$

где, как легко найти с помощью соотношений ортогональности (6.11) и (6.11′), коэффициенты a_n определяются выражением

$$a_n = \int f \overset{*}{u}_n dq. \tag{6.13}$$

Знак $\sim$ указывает на то, что в общем случае ряд в обычном смысле не сходится, а сходится лишь в среднем. Это значит, что выполняется условие

$$\lim_{N\to\infty} \int \left| f - \sum_{k=1}^{N} a_k u_k \right|^2 dq = 0. \tag{6.12'}$$

На это следует обращать особое внимание, если f имеет какие-либо особенности, не нарушающие квадратичную интегрируемость; при сходимости в среднем эти особенности вовсе не обязаны появляться в функциях u_n, и наоборот. Интеграл в соотношении (6.12′) можно преобразовать

---

[45] Об удвоении кратности этих состояний благодаря спину электрона см. § 13.

следующим образом:

$$\int |f|^2\,dq - \sum_{k=1}^{N} a_k^* \int f u_k^* dq - \sum_{k=1}^{N} a_k \int f^* u_k dq + \sum_{l,\,k=1}^{N} a_k a_l^* \int u_k u_l^* dq,$$

или, учитывая равенства (6.11), (6.11′) и (6.13),

$$\int |f|^2\,dq - 2\sum_{k=1}^{N} a_k^* a_k + \sum_{k=1}^{N} a_k a_k^* = \int |f|^2\,dq - \sum_{k=1}^{N} a_k^* a_k.$$

Вследствие этого (6.12′) эквивалентно равенству

$$\int |f|^2\,dq = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^* a_k. \tag{6.14}$$

Этим одновременно доказывается и сходимость ряда. Последнее соотношение называется также *условием полноты*, так как оно служит критерием того, что ни одна из функций u_n не пропущена и что к системе u_r нельзя добавить ни одной новой линейно-независимой функции. Поскольку связь между функцией f и коэффициентами a_n является линейной, то для двух любых функций

$$f \sim a_1 u_1 + \ldots + a_n u_n + \ldots, \qquad a_n = \int f u_n^* dq,$$

$$g \sim b_1 u_1 + \ldots + b_n u_n + \ldots, \qquad b_n = \int g u_n^* dq,$$

получаем

$$\int f^* g\,dq = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^* b_k, \quad \text{значит также} \quad \int f g^* dq = \sum_{k=1}^{\infty} a_k b_k^*. \tag{6.14′}$$

Отсюда видно, что соотношение (6.13) должно оставаться справедливым и в том случае, когда мы вместо f подставим линейную комбинацию $\lambda f + \mu g$ с произвольными числами λ и μ, а вместо a_k — выражение $\lambda a_k + \mu b_k$.

Обобщение соотношений ортогональности (6.11) получим, вводя определяемые уравнением (6.6) элементарные пакеты $\bar{u}_{\lambda'\lambda''} = \bar{u}_{\lambda''} - \bar{u}_{\lambda'}$. Применяя к этим функциям соотношение (6.4), имеем

$$\int \bar{u}^*_{\lambda_1'\lambda_1''}\bar{u}_{\lambda_2'\lambda_2''}\,dq = 0, \text{ если } (\lambda_1'\lambda_1'') \text{ находится вне } (\lambda_2'\lambda_2''). \tag{6.11′}$$

Далее, в случае чисто непрерывного спектра существует предел

$$\lim_{\Delta\lambda\to 0} \frac{1}{\Delta\lambda}\int \bar{u}^*_{\lambda,\,\lambda+\Delta\lambda}\bar{u}_{\lambda,\,\lambda+\Delta\lambda}\,dq \to G(\lambda),$$

следовательно,

$$\int \bar{u}^*_{\lambda,\,\lambda+\Delta\lambda}\bar{u}_{\lambda,\,\lambda+\Delta\lambda}\,dq = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} G(\lambda)\,d\lambda. \tag{6.15}$$

Соотношения (6.11′) и (6.15) можно объединить в одно:

$$\int \bar{u}^*_{\lambda_1'\lambda_1''} \bar{u}_{\lambda_2'\lambda_2''} dq = \int_{\lambda'}^{\lambda''} G(\lambda)\, d\lambda, \tag{6.16}$$

где (λ', λ'') представляет собой *общую часть интервалов* $(\lambda_1', \lambda_1'')$ *и* $(\lambda_2', \lambda_2'')$. Функции $\bar{u}$ или u называются *нормированными* по отношению к непрерывному параметру λ, если функция $G(\lambda)$ в соотношении (6.16) равна, в частности, единице. Тогда имеем

$$\int \bar{u}^*_{\lambda_1'\lambda_1''} \bar{u}_{\lambda_2'\lambda_2''} dq = (\lambda'' - \lambda'). \tag{6.17}$$

Вводя вместо λ в качестве нового параметра функцию $\mu = f(\lambda)$, получаем для функций, нормированных относительно μ, соотношение

$$\bar{u}_{\mu',\mu''} = \int_{\lambda'}^{\lambda''} \sqrt{\frac{d\mu}{d\lambda}}\, d\bar{u}_{\lambda'\lambda}, \tag{6.17′}$$

или, грубо говоря: собственные функции u_λ надо умножить на $\sqrt{d\mu/d\lambda}$. Далее, вместо разложения в ряд (6.12) здесь мы имеем интеграл

$$f \sim \int a_\lambda u_\lambda d\lambda = \int a_\lambda d\bar{u}_\lambda, \tag{6.18}$$

причем

$$a_\lambda G(\lambda) = \int f u_\lambda^* dq \tag{6.19}$$

и соответственно

$$a_\lambda = \int f u_\lambda^* dq, \tag{6.19′}$$

если u_λ нормированы согласно (6.17). Условие полноты будет

$$\lim_{\substack{\lambda_1 \to -\infty \\ \lambda_2 \to +\infty}} \int \left| f - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} a_\lambda u_\lambda d\lambda \right|^2 dq = 0 \quad \text{или} \quad \lim_{\substack{\lambda_1 \to -\infty \\ \lambda_2 \to +\infty}} \int \left| f - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} a_\lambda d\bar{u}_\lambda \right|^2 dq = 0,$$

что вследствие соотношений ортогональности равносильно равенству

$$\int |f|^2 dq = \int |a_\lambda|^2 d\lambda \tag{6.20}$$

или, при отсутствии нормировки,

$$\int |f|^2 dq = \int |a_\lambda|^2 G(\lambda)\, d\lambda; \tag{6.20′}$$

для двух функций f, g и их коэффициентов разложения a_λ, b_λ

$$\int f g^* dq = \int a_\lambda b_\lambda^* G(\lambda)\, d\lambda. \tag{6.20″}$$

Эти результаты можно сформулировать так, чтобы объединить *дискретный* и *непрерывный* спектры [46]. Пусть снова $\bar{u}_\lambda$ — функции, определенные в (6.6), которые могут изменяться в зависимости от λ скачкообразно; далее, положим для сокращения

$$\bar{u}_{\lambda'\lambda''} = u_{\lambda''} - u_{\lambda'}$$

и опять введем обозначение $(\lambda'\lambda'')$ для общей части (которая может быть в частном случае равной нулю) двух интервалов $(\lambda_1'\lambda_1'')$ и $(\lambda_2'\lambda_2'')$, входящих в некоторое уравнение. Запишем, не учитывая нормировки, условие ортогональности

$$\int \bar{u}^*_{\lambda_1'\lambda_1''}\bar{u}_{\lambda_2'\lambda_2''}dq = \overline{G}(\lambda'') - \overline{G}(\lambda'), \tag{6.16'}$$

где $\overline{G}(\lambda)$ — не убывающая с ростом λ, всегда положительная и, возможно, изменяющаяся скачкообразно функция. Отказ от нормировки имеет то преимущество, что он позволяет лучше учитывать вырождение, предоставляя возможность при некотором определенном значении λ прибавить к $\bar{u}_\lambda$ также линейную комбинацию всех собственных функций. Если далее вместо (6.19) напишем

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} a_\lambda d\overline{G}(\lambda) = \int f u^*_{\lambda'\lambda''} dq, \tag{6.19''}$$

то это равенство будет справедливо как для дискретного, так и для непрерывного спектра. Условие полноты тогда запишется в виде

$$\int |f|^2 dq = \int_{-\infty}^{+\infty} |a_\lambda|^2 d\overline{G}_\lambda \tag{6.21}$$

и соответственно

$$\int f g^* dq = \int_{-\infty}^{+\infty} a_\lambda b_\lambda^* d\overline{G}(\lambda). \tag{6.22}$$

Теперь рассмотрим оператор $\hat{P}_\lambda$, сопоставляющий произвольной функции f часть соответствующего интеграла (6.18), ограниченную верхним пределом λ:

$$\hat{P}_\lambda f = \int_{-\infty}^{\lambda} a_\lambda d\bar{u}_\lambda.$$

Этот оператор называется *проекционным оператором*, так как он проецирует многообразие a_λ на такое частичное многообразие, для которого a_λ вне интервала $(-\infty, \lambda)$ обращаются в нуль. Очевидно, всякий проекционный оператор $\hat{P}$ обладает свойством

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \tag{6.23}$$

и, наоборот, *каждый* оператор $\hat{P}$, обладающий этим свойством, мы будем называть проекционным оператором. В нашем случае при $\lambda'' > \lambda'$ оператор

$$\hat{P}_{\lambda''\lambda'} = \hat{P}_{\lambda''} - \hat{P}_{\lambda'}$$

---

[46] См. *J. v. Neumann*. Göttinger Nachr., 1927, S 1.

также является проекционным оператором:

$$(\hat{P}_{\lambda''\lambda'})^2 \equiv (\hat{P}_{\lambda''} - \hat{P}_{\lambda'})^2 = \hat{P}_{\lambda''\lambda'} \quad \text{при всех} \quad \lambda'' > \lambda'. \tag{I}$$

Далее,

$$\hat{P}(-\infty) = 0, \qquad \hat{P}(+\infty) = 1, \tag{II}$$

при $\lambda' > \lambda$ и в пределе $\lambda' \to \lambda^*$ получаем $\hat{P}_{\lambda'} \to \hat{P}_{\lambda^*}$. Найдем теперь связь между операторами $\hat{H}$ и $\hat{P}_\lambda$. В соответствии с (6.3) имеем

$$\hat{H}\bar{u}_{\lambda'\lambda''} = \int_{\lambda'}^{\lambda''} E(\lambda)\, d\bar{u}_\lambda.$$

Таким образом,

$$\hat{P}_{\lambda'\lambda''}f = \int_{\lambda'}^{\lambda''} a_\lambda d\bar{u}_\lambda, \qquad \hat{H}P_{\lambda'\lambda''}f = \int_{\lambda'}^{\lambda''} a_\lambda E(\lambda)\, d\bar{u}_\lambda = \int_{\lambda'}^{\lambda''} E(\lambda)\, d(\hat{P}_{\lambda',\lambda}f); \tag{6.24}$$

при $\lambda' = -\infty$, $\lambda'' = +\infty$ это переходит в

$$\hat{H}f = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\lambda)\, d(\hat{P}_\lambda f), \tag{III}$$

то равносильно следующему утверждению: для всех g справедливо соотношение

$$\int (g^*\hat{H}f)\, dq = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\lambda)\, d\left(\int g^*\hat{P}_\lambda f dq\right). \tag{III'}$$

Вместо произвольного параметра λ здесь можно было бы ввести непосредственно энергию. Требованиями (I), (II) и (III) задача о собственных значениях определяется в весьма общем виде. К вопросу о ее разрешимости мы еще вернемся в следующем параграфе.

Для вычислений часто удобно ввести интегралы

$$\int u_\lambda^* u_{\lambda'} dq$$

как несобственные. Пусть $\delta(\lambda)$ — несобственная функция с тем свойством, что для всех непрерывных $f(\lambda)$

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda)\,\delta(\lambda)\, d\lambda = \begin{cases} f(0) \\ 0 \end{cases}, \quad \text{если} \quad 0 \begin{cases} \text{внутри} \\ \text{вне} \end{cases} (\lambda_1\lambda_2). \tag{6.25}$$

Тогда

$$\int u_\lambda^* u_{\lambda'} dq = G(\lambda)\,\delta(\lambda' - \lambda) \quad \text{и} \quad \text{соответственно} = \delta(\lambda' - \lambda). \tag{6.26}$$

В дальнейшем будем применять также производную δ' от δ-функции, определяемую следующим образом:

$$\int f(\lambda)\,\delta'(\lambda)\, d\lambda = -\int f'(\lambda)\,\delta(\lambda)\, d\lambda = \begin{cases} -f'(0) \\ 0 \end{cases}, \quad \text{если} \quad 0 \begin{cases} \text{внутри} \\ \text{вне} \end{cases} (\lambda_1\lambda_2). \tag{6.27}$$

Эти соотношения следует рассматривать как удобную сокращенную запись формул (6.16) и (6.17).

Отметим, что общее дифференциальное уравнение (6.3) проблемы собственных значений всегда равносильно вариационной задаче [47]

$$\delta \int u^* (\hat{H} u)\, dq = \delta \int (\hat{H} u)^* u\, dq = 0 \tag{6.28}$$

с дополнительным условием

$$\int u^* u\, dq = 1. \tag{6.29}$$

Здесь u и u^* должны варьироваться независимо друг от друга. При необходимости (6.28) можно еще преобразовать с помощью интегрирования по частям. Например, в декартовых координатах для функции Гамильтона

$$\hat{H} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{ie_k}{\hbar c} \Phi_k \right)^2 + V(q)$$

имеем

$$\delta \int \left[\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \left(\frac{\partial u^*}{\partial q_k} + \frac{ie_k}{\hbar c} \Phi_k \right) \left(\frac{\partial u}{\partial q_k} - \frac{ie_k}{\hbar c} \Phi_k \right) + V u^* u \right] dq = 0 \tag{6.30}$$

с дополнительным условием (6.29). Экстремальное значение интеграла (6.30) в силу уравнения (6.3) точно равно значению энергии. Эта вариационная проблема часто бывает полезной для приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, когда функция u выбирается в некотором заданном виде, после чего ищется решение вариационной задачи при указанных дополнительных условиях. При этом величина вариационного интеграла всегда получается больше, чем истинное собственное значение.

Сделаем еще два общих замечания. В случае вещественных собственных функций, если таковые существуют, наименьшему значению энергии соответствует всегда собственная функция без узловых поверхностей (корней). В случае вещественных собственных функций одной переменной порядок функций по числу узлов точно соответствует порядку возрастания собственных значений. Число узлов при этом является «квантовым числом» системы.

§ 7. Общие преобразования операторов и матриц

С помощью условия полноты можно установить важную связь между действующими на u_n операторами и соответствующими им матрицами. Пусть $\hat{F}$ — линейный оператор; тогда каждой собственной функции u_n соответствует разложение в ряд

$$(\hat{F} u_n) \sim \sum_k u_k F_{kn}, \quad \text{где} \quad F_{kn} = \int u_k^* (\hat{F} u_n)\, dq. \tag{7.1}$$

[47] *E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1926, **79**, 361.

Если оператор $\hat{F}$ эрмитов, то

$$\int u_k^* (\hat{F} u_n)\, dq = \int (\hat{F} u_k)^* u_n dq,$$

а значит,

$$F_{kn} = (F_{nk})^*. \tag{7.2}$$

Следовательно, матрица F_{kn} будет тогда эрмитовой. Рассмотрим теперь два эрмитовых оператора $\hat{F}$ и $\hat{G}$:

$$\hat{F} u_n \sim \sum_k u_k F_{kn}, \qquad F_{kn} = \int u_k^* (\hat{F} u_n)\, dq,$$

$$\hat{G} u_m \sim \sum_k u_k G_{km}, \qquad G_{km} = \int u_k^* (\hat{G} u_m)\, dq.$$

Применим к этим разложениям (справедливое для всех n, m) условие полноты (6.14), которое гласит

$$\int (\hat{F} u_n)^* (\hat{G} u_m)\, dq = \sum_{k=1}^{\infty} F_{kn}^* G_{km}.$$

Используя эрмитовость $\hat{F}$, находим

$$\int u_n^* (\hat{F}\hat{G} u_m)\, dq = \sum_k F_{nk} G_{km}. \tag{7.3}$$

На основании (7.1) каждому оператору сопоставляется матрица, каждому эрмитову оператору — эрмитова матрица. Поэтому из (7.3) следует: *произведению двух операторов $\hat{F}\hat{G}$ сопоставляется произведение матриц $(F)\cdot(G)$, образуемое по обычному правилу умножения матриц.* Это правило как раз гласит

$$(FG)_{nm} = \sum_k F_{nk} G_{km}. \tag{7.3'}$$

Необходимо принимать во внимание, что при этом предполагается эрмитовость только $\hat{F}$ и $\hat{G}$, но не $(\hat{F}\cdot\hat{G})$; не делается также предположения о коммутативности $\hat{F}$ и $\hat{G}$.

Если теперь произвольная функция f разлагается в ряд $\sum_k a_k u_k$, то функции $\hat{F} f$ будет соответствовать ряд[48] $\sum_k (\hat{F} u_k)\, a_k = \sum_{k,l} u_l F_{lk} a_k$. Таким

[48] Строго говоря, это еще надо доказать, так как ряд $\sum a_k u_k$ не обязан сходиться к функции f, а должен только соответствовать f в смысле сходимости в среднем. Если мы обозначим N-ю частичную сумму $\sum_1^N a_k u_k$ через f_N, то справедливо

образом, оператор $\hat{F}$ сопоставляет коэффициентам $(a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots)$ другие коэффициенты $(b_1, b_2, \ldots, b_n, \ldots)$, определяемые соотношением

$$b_n = \sum_m F_{nm} a_m. \tag{7.4}$$

Следовательно, матрица, эквивалентная оператору $\hat{F}$, производит *линейное отображение* в бесконечномерном векторном пространстве коэффициентов разложения (a_m) нашей системы функций. Эрмитовость $\hat{F}$ находит выражение в том, что

$$\sum_n a_n^* b_n = \sum_n a_n b_n^*. \tag{7.5}$$

Таким образом, это «скалярное произведение» является вещественным.

Общее выражение (7.1) для матричного элемента F_{kn} содержит диагональные элементы

$$F_{nn} = \int u_n^* (\hat{F} u_n)\, dq. \tag{7.6}$$

В предыдущем параграфе мы видели, что в простых случаях это выражение имеет смысл среднего значения, или математического ожидания. При этом мы исходили из выражения $|\varphi(p)|^2 dp$, которое дает вероятность того, что в рассматриваемом состоянии системы импульс p имеет значение между p и $p + dp$. Отсюда следовало, что для любой целой рациональной функции F от p среднее значение задается формулой

$$\int F(p) |\varphi(p)|^2 dp = \int \psi^*(q) \left[\hat{F}\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi(q)\right] dq.$$

соотношение

$$\lim_{N \to \infty} \int |f - f_N|^2 dq = 0.$$

Теперь потребуем, чтобы оператор $\hat{F}$ обладал следующим свойством: если для последовательности $\hat{F} f_N = g_N$ существует такое g, что $\lim_{N\to\infty} \int |g - g_N|^2 dq = 0$, то $\hat{F} f = g$. При этом две функции g, g', для которых $\int |g - g'|^2 dq = 0$, считаются принципиально не различающимися. В нашем случае существование такой функции g обеспечено, если только сумма $\sum_1^\infty |b_k|^2$ сходится $\left(b_k = \sum_l F_{kl} a_l\right)$, а это справедливо всегда, когда для всех k сходятся суммы

$$\sum_l |F_{kl}|^2 = \sum_l |F_{lk}|^2.$$

Точно так же для любой функции от q

$$\bar{F}(q) = \int \psi^* F(q) \psi dq,$$

что опять согласуется с (7.6), если под $\hat{F}$ понимать здесь просто умножение на q. Если, наконец, нам пришлось бы иметь дело с функцией F, зависящей от p линейно, а от q произвольным образом:

$$F = \frac{1}{2} \sum_k [A_k(q) p_k + p_k A_k(q)]$$

(без симметризации F была бы неэрмитовой), то в случае декартовых координат мы могли бы ввести плотность тока i_k, соответствующую степени свободы k, после чего получили бы снова

$$\bar{F} = \sum_k \int A_k(q) \left[m i_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right] dV = \sum_k \int \psi^* \frac{1}{2} \left[A_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial q_k} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k} (A_k \psi) \right] dq.$$

Поскольку, далее, математическое ожидание суммы двух величин равно сумме математических ожиданий каждой из величин, а соотношение (7.6) линейно относительно оператора $\hat{F}$, то это соотношение можно считать справедливым также для величин, равных сумме величин рассмотренного типа. В частности, это справедливо и в том случае, если вместо $\hat{F}$ вводится гамильтонова функция системы $\hat{H}$.

Об операторах $\hat{F}$, которые могут быть аналогичным способом сопоставлены физическим величинам, т. е. свойствам системы, описываемым с помощью численных значений, причем эти численные значения можно в принципе однозначно определить («измерить») соответствующими экспериментальными устройствами, мы говорим: *диагональный элемент F_{nn} равен математическому ожиданию соответствующей величины в состоянии системы, характеризуемом собственной функцией u_n*. Какие физические величины, характеризующие систему, и как могут быть измерены,— это может решить только дальнейшее развитие теории на основе опытных фактов [49]. Заметим еще, что и для рассмотренных выше операторов $\hat{F}$ *непосредственный физический смысл имеют только диагональные элементы матрицы F_{nn}*. Недиагональные элементы связаны с возможными результатами измерений лишь косвенно, а именно следующим образом: среднее значение любой целой рациональной функции $f(F)$ оператора $\hat{F}$, в частности среднее значение всех степеней этого оператора, определяется диагональным элементом $[f(F)]_{nn}$ функции $f(F)$. С другой стороны, исходя из закона умножения матриц при формальном построении $[f(F)]_{nn}$, можно показать, что при заданных диагональных элементах $[f(F)]_{nn}$ в общем

[49] Этой точке зрения противостоит другая, согласно которой каждому эрмитову оператору соответствует некоторая «наблюдаемая» величина системы, причем всегда имеет прямой физический смысл говорить о вероятности того, что эта величина F имеет в рассматриваемом состоянии определенное значение (см. § 9).

случае однозначно определяются также и недиагональные элементы F_{nm} матрицы F.

Вводя общую связь между матрицами и операторами, выражаемую соотношением (7.1), мы исходим только из того, что функции $u_1, u_2, \ldots$ $\ldots, u_n, \ldots$ образуют полную ортогональную систему. Полезно выяснить, как изменяются матрицы при переходе от этой системы к некоторой новой системе $v_1, v_2, \ldots, v_n, \ldots$, также обладающей свойствами полноты и ортогональности. Прежде всего, каждой из функций v_m соответствует разложение

$$v_m \sim \sum_n u_n S_{nm}, \qquad \text{где } S_{nm} = \int u_n^* [\hat{S}(u_m)]\, dq = \int u_n^* v_m dq. \tag{7.7}$$

Матрица S_{nm} определяет линейный оператор $\hat{S}$, который каждой функции $f = a_1 u_1 + a_2 u_2 + \ldots$ сопоставляет в новой системе функцию $g = a_1 v_1 + a_2 v_2, \ldots$ с теми же коэффициентами. Следовательно, этот оператор $\hat{S}$ обладает свойством

$$\int f u_n^* dq = \int [\hat{S} f]\, v_n^* dq$$

для всех f. Но этот оператор $\hat{S}$ принципиально другого типа, чем рассматривавшиеся ранее эрмитовы операторы $\hat{F}$, которым могли соответствовать физические величины. Мы будем называть $\hat{S}$ *оператором преобразования*. Поскольку вследствие условия полноты выполняется соотношение

$$\int v_n^* v_m dq = \sum_k S_{kn}^* S_{km},$$

ортогональность и нормированность системы v_n выражаются в том, что

$$\sum_k S_{kn}^* S_{km} = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad n \neq m, \\ 1 & \text{при} \quad n = m. \end{cases} \tag{7.8}$$

Так как из разложений $f \sim \sum a_k u_k$, $g \sim \sum a_k v_k$ следует $\sum_k |a_k|^2 = \int |f|^2 dq = \int |g|^2 dq$, то это равносильно требованию, чтобы для всех f выполнялось равенство

$$\int |\hat{S} f|^2 dq = \int |f|^2 dq \tag{7.9}$$

и, значит, для любых двух функций f, g

$$\int (\hat{S} f)^* (\hat{S} g)\, dq = \int f^* g\, dq. \tag{7.9'}$$

Таким образом, оператор $\hat{S}$ не является эрмитовым. Но в соответствии с (7.9) он обладает свойством «*сохранять длину*», если в качестве меры «длины» функции мы будем брать $\int |f|^2 dq$, или, в более общем случае,—

$\int |f-g|^2\,dq$ в качестве меры «расстояния» между двумя функциями. Далее, если $v_n = (\hat{S}u_n)$ образуют полную систему функций, то многообразие функций $\hat{S}f$ должно совпадать с многообразием функций f. Это значит, что *для всех f должен существовать также оператор $\hat{S}^{-1}$, обратный оператору S*. Полнота системы функций v означает, что функции u_n можно разложить в ряд по функциям v_n согласно формулам:

$$u_m \sim \sum_n v_n S_{nm}^{-1}, \qquad S_{nm}^{-1} = \int v_n^* \,[\hat{S}^{-1} v_m]\, dq = \int v_n^* u_m dq. \tag{7.7'}$$

Сравнивая с (7.7), получаем

$$S_{nm}^{-1} = S_{mn}^*. \tag{7.10}$$

Итак, матрица (S) неэрмитова; но эрмитово-сопряженная ей матрица $(\tilde{S})$, получаемая из (S) посредством комплексного сопряжения и перестановки строк и столбцов, совпадает с матрицей, обратной (S):

$$S^{-1} = \tilde{S}. \tag{7.11}$$

Действительно, равенство (7.8) вследствие $S_{kn}^* = \tilde{S}_{nk}$ равносильно условию

$$\tilde{S}S = I, \tag{7.8'}$$

где I — единичная матрица. Но, применяя к (7.7′) условие полноты, находим, что полнота системы функций v_n имеет следствием равенства

$$\sum_k \left(S_{kn}^{-1}\right)^* S_{km}^{-1} = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad n \neq m, \\ 1 & \text{при} \quad n = m, \end{cases} \tag{7.12}$$

или в соответствии с (7.10)

$$\sum_k S_{nk} S_{mk}^* = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad n \neq m, \\ 1 & \text{при} \quad n = m, \end{cases} \tag{7.13}$$

что в матричной записи имеет вид

$$S\tilde{S} = I. \tag{7.13'}$$

Важно подчеркнуть, что (7.13) не есть простое следствие (7.8′), а вытекает из (7.8′) тогда и только тогда, когда оператор $\hat{S}^{-1}$, обратный оператору $\hat{S}$, существует для всех f. *Оператор $\hat{S}$ называется унитарным, если, помимо свойства сохранять длину* [*соотношение* (7.9)], *для него будет обеспечено еще безусловное существование обратного оператора*; *соответственно матрица S называется унитарной, если она удовлетворяет обоим соотношениям* (*7.8′*), (*7.13′*). Операторы преобразования являются именно такими унитарными операторами. При последовательном применении (умножении) двух унитарных операторов (матриц) получается, очевидно, опять унитарный оператор (унитарная матрица).

Может быть, полезно подчеркнуть аналогию этого положения дел с ситуацией для величин, способных принимать только конечное (например, N) число значений. В этом случае полная система функций состоит из N ортогональных (комплексных) векторов $u_k(1)$, $u_k(2)$, . . ., $u_k(N)$, где вместо q в соответствующих величинах берутся значения q_1, . . ., q_N. Ортогональная система векторов в конечномерном пространстве является полной тогда и только тогда, когда число p векторов системы совпадает с числом измерений пространства N. Случай, когда матрица S удовлетворяет соотношению

$$\tilde{S}S = I,$$

в то время как $S\tilde{S} \neq I$, возникает, следовательно, если S будет не квадратной, а прямоугольной матрицей S_{nm} ($n = 1, 2, \ldots, N$; $m = 1, 2, \ldots, p$), у которой число столбцов p меньше числа строк N. Ясно, что тогда $S\tilde{S}$ не будет единичной матрицей и что преобразование $\hat{S}^{-1}$, обратное преобразованию $\hat{S}$, переводящему вектор $f(r) = \sum_{k=1}^{N} a_k u_k(r) \quad (r = 1, \ldots, N)$ в $[\hat{S}f(r)] = \sum_{k=1}^{p} a_k v_n(r)$, существует для всех $f(r)$ тогда и только тогда, когда $p = N$. Требование, чтобы наряду с $\tilde{S}S = I$ выполнялось условие $S\tilde{S} = I$, равносильно здесь тому, чтобы матрица S была квадратной. Однако в случае матриц S с бесконечно большим числом строк и столбцов свойство полноты нельзя установить простым подсчетом, и потому безусловное существование обратной матрицы выступает как новое требование наряду с соотношением $\tilde{S}S = I$.

Теперь мы можем ответить на вопрос, как изменяются при переходе от системы функций u_k к системе v_k матрицы, соответствующие согласно (7.1) оператору $\hat{F}$. В соответствии с (7.7) имеем:

$$F'_{nm} = \int v_n^* (\hat{F} v_m)\, dq, \tag{7.14}$$

$$F'_{nm} = \sum_k \sum_l \int S_{kn}^* u_k^* S_{lm} \hat{F}(u_l)\, dq,$$

следовательно [50],

$$F_{kl} = \int u_k^* \hat{F}(u_l)\, dq, \tag{7.15}$$

$$F'_{nm} = \sum_{k,l} S_{kn}^* F_{kl} S_{lm},$$

или в матричной форме

$$(F') = \tilde{S}FS = S^{-1}FS. \tag{7.15a}$$

Обращая это соотношение, находим

$$(F) = SF'S^{-1} = SF'\tilde{S}. \tag{7.15б}$$

Легко проверить, что если F' — эрмитова матрица, то F также будет эрмитовой матрицей. На языке операторов соотношение (7.15), очевидно,

[50] При этом мы не касаемся вопроса сходимости рядов в (7.15), который в общем случае будет далеко не простым.

означает: если $\hat{F}$ переводит функцию f в функцию g, то $\hat{F}'$ переводит функцию $\hat{S}f$ в функцию $\hat{S}g$. Но при этой интерпретации подразумевается, что «система координат» $u_1 \dots u_n$ остается неизменной, а оператор изменяется, в то время как мы исходим из того, что оператор $\hat{F}$ неизменен, а система координат преобразуется.

Фундаментальные перестановочные соотношения (5.12) для операторов $\hat{p}_k$, $\hat{q}_l$ переходят, очевидно, в соответствующие матричные уравнения, если функции f, на которые действуют эти операторы, заменяются последовательностью $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ их коэффициентов разложения по любой полной ортогональной системе функций $v_1, v_2, \dots, v_n, \dots$ В действительности эти перестановочные соотношения, очевидно, остаются инвариантными относительно произвольных унитарных преобразований вида (7.15).

Теперь мы можем очень просто охарактеризовать те собственные функции $u_1, u_2, \dots$, которые соответствуют стационарным состояниям нашей системы с оператором Гамильтона $\hat{H}$, удовлетворяя уравнению

$$\hat{H}u = Eu.$$

Это — такие ортогональные и нормированные функции u, для которых определенная соотношением (7.1) матрица *функции Гамильтона* (*энергии*)

$$(H_{nm}) = \int u_n^* (\hat{H}u_m)\, dq$$

является диагональной:

$$H_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad n \neq m, \\ E_n & \text{при} \quad n = m. \end{cases} \tag{7.16}$$

С помощью этого результата проблему определения собственных значений энергии E_n и матриц $p_{n,m}^{(k)}$, $q_{n,m}^{(k)}$ можно сформулировать, даже не зная волнового уравнения. Надо только написать перестановочные соотношения, применяя правило умножения матриц, а потом потребовать, чтобы матрица энергии, выраженная с помощью того же правила через матричные элементы $p^{(k)}$ и $q^{(k)}$, была диагональной матрицей. Этим способом мы получаем бесконечно большое число уравнений для определения матричных элементов переменных p и q, а также собственных значений энергии. В этом и заключалась идея «матричной механики» Гейзенберга [51], исторически предшествовавшей установлению волнового уравнения. Практически найти решение этих уравнений удается лишь в немногих случаях, например для гармонического осциллятора. Для атома водорода также можно найти значения энергии, но сами матричные элементы переменных p и q определить уже не удается. Это связано с тем, что здесь существует также и непрерывный спектр, а в этом случае матричное исчисление крайне усложняется.

---

[51] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1925, 33, 879.

К этому вопросу мы еще вернемся. Напротив, матричное исчисление очень удобно, когда речь идет о подпространствах с конечным числом измерений. Такие подпространства получаются, например, в случае вырожденных систем, в которых одному определенному значению энергии принадлежит несколько, например g, состояний. В этом случае внутри соответствующего g-мерного подпространства состояний можно еще производить любое унитарное преобразование матриц по правилам (7.15), не нарушая решаемые уравнения, так как в этом подпространстве матрица энергии равна умноженной на фиксированное число E единичной матрице, и потому при рассмотренных преобразованиях она сохраняется. В волновой механике этому соответствует возможность преобразования принадлежащих E ортогональных и нормированных собственных функций $u_1, \ldots$ $\ldots, u_g$ по формулам

$$u'_m = \sum_{n=1}^{g} u_n S_{nm} \qquad (m = 1, 2, \ldots, g).$$

Действительно, если в этом случае S — унитарная g-рядная (квадратная) матрица, то свойство ортогональности системы функций при этих преобразованиях сохраняется. В матричной форме проблему собственных значений можно сформулировать и несколько иначе. Введем для $\hat{p}_i$, $\hat{q}_k$ какие-либо матрицы, удовлетворяющие перестановочным соотношениям (с точки зрения волновой механики эти матрицы могли бы соответствовать какой-нибудь системе ортогональных функций). Применяя правило умножения матриц, получаем затем для энергии некоторую эрмитову матрицу H_{mn}. Тогда задача будет состоять в том, чтобы, сохраняя унитарность, привести эту матрицу к диагональному виду, т. е. для каждого возможного значения E решить систему бесконечно большого числа линейных уравнений

$$\hat{S}^{-1}\hat{H}\hat{S} = \hat{E},$$

или

$$\hat{H}\hat{S} = \hat{S}\hat{E}, \qquad \sum_m H_{nm} S_m = S_n E. \tag{7.17}$$

Условие унитарности $\hat{S}$ приводит к нормировке коэффициентов

$$\sum_n |S_n|^2 = 1. \tag{7.17'}$$

Таким образом, для каждого возможного значения E_ρ энергии E мы получаем систему коэффициентов $S_{n,\rho}$, и нетрудно видеть, что на основании (7.8) эта система будет унитарной, если оператор $\hat{H}$ эрмитов. Хотя эта система уравнений практически также неразрешима, мы все же увидим, что к ней можно применять теорию возмущений [52].

Обсудим теперь обобщение этих результатов на непрерывный спектр, не касаясь, однако, вопросов сходимости. Если собственные функции u

---

[52] См. прим. 37.

нормированы относительно параметра λ или параметров $\lambda_1, \ldots$, то по аналогии с (7.1) мы можем образовать

$$\hat{F}u_\lambda \sim \int u_{\lambda'} F_{\lambda'\lambda}\, d\lambda', \qquad F_{\lambda'\lambda} = \int u^*_{\lambda'} (\hat{F}u_\lambda)\, dq. \tag{7.18}$$

Однако в матричных элементах $F_{\lambda'\lambda}$ и даже в самих функциях u здесь могут встречаться δ-функции, определенные уравнениями (6.15) и (6.27). Например, для λ можно выбрать численные значения переменных q, в качестве же u можно взять δ-функции $u_{q'}(q) = \delta(q - q')$, причем $\delta(q - q')$ означает сокращенную запись произведения $\delta(q_1 - q_1')\,\delta(q_2 - q_2') \ldots \delta(q_f - q_f')$. Тогда имеем

$$\int u^*_{q'}(q)\, u_{q''}(q)\, dq = \int \delta(q - q')\, \delta(q - q'')\, dq = \delta(q' - q'').$$

Матрица q принимает вид

$$\hat{q}_k(q', q'') = \int \delta(q - q')\, q_k \delta(q - q'')\, dq,$$

или

$$\hat{q}_k(q', q'') = q_k' \delta(q' - q''). \tag{7.19а}$$

Таким же образом

$$\hat{p}_k(q', q'') = \int \delta(q - q') \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k} \delta(q - q'')\, dq,$$

или

$$\hat{p}_k(q', q'') = \frac{\hbar}{i} \delta_k'(q' - q''), \tag{7.19б}$$

где последнее выражение означает сокращенную запись произведения

$$\delta(q_1' - q_1'') \ldots \delta(q_{k-1}' - q_{k-1}'')\, \delta(q_k' - q_k'')\, \delta(q_{k+1}' - q_{k+1}'') \ldots \delta(q_f' - q_f'').$$

Можно убедиться, что формально справедливо равенство

$$\int [\hat{p}_k(q', q''')\, \hat{q}_k(q''', q'') - \hat{q}_k(q', q''')\, \hat{p}_k(q''', q'')]\, dq''' = \frac{\hbar}{i} \delta(q' - q'').$$

В действительности все эти символы имеют смысл только в том случае, если они предварительно умножаются на произвольные функции f^* и g переменных q' и q'' и затем интегрируются, например,

$$\int_{q_1'}^{q_2'} \int_{q_1''}^{q_2''} f^*(q')\, q_k(q', q'')\, g(q'')\, dq'\, dq'' = \int_{q_1}^{q_2} f^*(q)\, q_k g(q)\, dq,$$

причем (q_1, q_2) означает общую часть интервалов (q_1', q_2'), (q_1'', q_2'').

Существует также формально аналогичное (7.7) преобразование от полной системы u_λ к другой полной системе v_μ:

$$v(\mu; q) = \int u(\lambda; q)\, S(\lambda, \mu)\, d\lambda,$$

где

$$S(\lambda, \mu) = \int u^*(\lambda; q)\, v(\mu; q)\, dq. \tag{7.20}$$

Здесь $S(\lambda, \mu)$ — унитарная матрица, удовлетворяющая условиям, аналогичным соотношениям (7.8) и (7.13):

$$\int S^*(\lambda, \mu)\, S(\lambda, \mu')\, d\lambda = \delta(\mu - \mu'), \tag{7.21}$$

$$\int S(\lambda, \mu)\, S^*(\lambda', \mu)\, d\mu = \delta(\lambda' - \lambda). \tag{7.22}$$

Формула преобразования, аналогичная (7.15), имеет вид

$$F(\mu; \mu') = \int S^*(\lambda, \mu)\, F(\lambda, \lambda')\, S(\lambda', \mu')\, d\lambda\, d\lambda'. \tag{7.23}$$

Особый интерес представляет случай, когда один индекс пробегает дискретные, а второй — непрерывные значения. Тогда имеем:

$$v_n(q) = \int u(\lambda; q)\, S_n(\lambda)\, d\lambda, \qquad u(\lambda; q) = \sum_n v_n^*(q) S_n^*(\lambda), \tag{7.24}$$

$$S_n(\lambda) = \int u^*(\lambda; q)\, v_n(q)\, dq, \tag{7.25}$$

$$\int S_n^*(\lambda)\, S_m(\lambda)\, d\lambda = \delta_{n,m}, \qquad \sum_n S_n(\lambda)\, S_n^*(\lambda') = \delta(\lambda - \lambda') \tag{7.26}$$

$$(\delta_{n,m} = 0 \quad \text{при} \quad n \neq m; \quad \delta_{n,m} = 1 \quad \text{при} \quad n = m),$$

$$F_{n,m} = \int S_n^*(\lambda)\, F(\lambda, \lambda')\, S_m(\lambda')\, d\lambda\, d\lambda', \qquad F(\lambda, \lambda') = \sum_{n,m} S_n(\lambda)\, F_{n,m} S_m^*(\lambda'). \tag{7.27}$$

Эти формулы становятся особенно простыми, если для $u(\lambda, q)$ взять, в частности, систему $u_{q'}(q) = \delta(q - q')$. Тогда, очевидно,

$$S_n(q') = \int \delta(q - q')\, v_n(q)\, dq = v_n(q'), \tag{7.25'}$$

$$\int v_n^*(q)\, v_m(q)\, dq = \delta_{n,m}, \qquad \sum_n v_n(q)\, v_n^*(q') = \delta(q - q'), \tag{7.26'}$$

$$F_{n,m} = \int v_n^*(q)\, F(q, q')\, v_m(q')\, dq\, dq', \qquad F(q, q') = \sum_{n,m} v_n(q)\, F_{n,m} v_m^*(q'). \tag{7.27'}$$

Мы получили важнейший результат, что собственные функции $v_n(q)$ сами представляют собой частный случай преобразования от системы $\delta(q - q')$ к системе самих $v_n(q)$. Если мы выберем, в частности, для $v_n(q)$ такие $u_n(q)$, которые приводят некоторый оператор Гамильтона $\hat{H}$ к диагональному виду $H_{n,m} = E_n \delta_{n,m}$, то можно сказать, что в соответствии с (7.25′) *функции* $u_n(q)$ *осуществляют преобразование от оператора* $\hat{q}$

к оператору $\hat{H}$, ибо $\hat{q}$ приводится к диагональному виду системой $\delta(q - q')$, тогда как $\hat{H}$ — системой $u_n(q)$. Что касается второго из соотношений (7.26'), то оно представляет собой лишь еще одно, символическое, выражение условия полноты. В самом деле, интегрированием мы получаем для двух произвольных функций f, g «настоящее» уравнение

$$\sum_n \int f^*(q) v_n(q)\, dq \cdot \int g(q') v_n^*(q')\, dq' = \int f^* g\, dq,$$

точно совпадающее с условием полноты (6.14'). Оно справедливо, в частности, если f и g внутри некоторых областей (не обязательно совпадающих) равны единице, а вне этих областей обращаются в нуль.

§ 8. Общая форма закона движения

Мы ввели в качестве основных положений матричной механики перестановочные соотношения и требование, чтобы матрица энергии в соответствии с (7.16) имела диагональный вид

$$H_{n,m} = E_n \delta_{n,m}. \tag{8.1}$$

Гейзенберг прибавил еще одно положение, касающееся зависимости матричных элементов от времени. Он установил, что зависимость от времени матричного элемента величины, не содержащей времени явно, должна выражаться формулой

$$F_{n,m}(t) = F_{n,m}(0) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\, t\right], \tag{8.2}$$

или, после введения унитарной диагональной матрицы:

$$U_{n,m}(t) = \delta_{n,m} e^{\frac{i}{n} E_n t}, \tag{8.3}$$

$$\hat{F}(t) = \hat{U}(t) \hat{F}(0) \hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}(t) \hat{F}(0) \hat{\tilde{U}}(t). \tag{8.4}$$

Если оператор Гамильтона не содержит времени явно, то, применяя (8.4) к $\hat{F} = \hat{H}$, находим, что формула (8.1) остается справедливой при любом t. Соотношение (8.2) можно также заменить дифференциальным уравнением

$$\frac{\hbar}{i} \dot{F}_{n,m} = F_{n,m}(E_n - E_m), \tag{8.5}$$

или, если под $\hat{H}$ понимать, в частности, диагональную матрицу (8.1),

$$\frac{\hbar}{i} \dot{\hat{F}} = \hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}. \tag{8.6}$$

В силу (8.1) из (8.6) снова следует формула (8.2) [53].

---

[53] В противовес прежним представлениям матричной механики следует подчеркнуть, что соотношение (8.6) не является следствием формулы (8.1). Оно становится таковым только при условии, что (8.2) предполагается в качестве особого постулата.

Соотношение (8.2) означает не что иное, как введение в формулу (7.1) для вычисления матричных элементов вместо u_n функций

$$\psi_n(t) = u_n e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}, \tag{8.7}$$

удовлетворяющих волновому уравнению

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_n = \hat{H}\psi_n.$$

Действительно, в этом случае имеем

$$F_{kn} = \int \psi_k^* (\hat{F}\psi_n)\, dq = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t\right]\int u_k^* (\hat{F}u_n)\, dq =$$
$$= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)t\right] F_{k,n}(0).$$

Мы можем теперь обобщить эти соотношения, вводя в качестве базиса для матриц произвольную ортогональную систему функций φ_n, которые не обязательно имеют специальную форму (8.7); существенно здесь лишь требование, чтобы все эти функции $\varphi_n(t)$ удовлетворяли волновому уравнению

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\varphi}_n = \hat{H}\varphi_n. \tag{8.8}$$

Пользуясь теперь тем, что для всех решений (8.8) интеграл $\int\psi^*\psi\, dq$ не зависит от времени, и подставляя решение в виде $c_n\varphi_n + c_m\varphi_m$ при произвольных $c_n, c_m, \ldots$, находим

$$\frac{d}{dt}\int \varphi_n^*\varphi_m\, dq = 0. \tag{8.9}$$

Это значит, что ортогональность и нормировка системы функций сохраняются во времени. Затем, дифференцируя

$$F_{n,m} = \int \varphi_n^* (\hat{F}\varphi_m)\, dq, \tag{8.10}$$

получаем для каждого эрмитова оператора $\hat{F}$, не содержащего времени явно, соотношение

$$\frac{\hbar}{i}\dot{F}_{n,m} = \int [(\hat{H}\varphi_n)^* (\hat{F}\varphi_m) - \varphi_n^* (\hat{F}\hat{H}\varphi_m)]\, dq =$$
$$= \int [\varphi_n^* (\hat{H}\hat{F}\varphi_m) - \varphi_n^*(\hat{F}\hat{H}\varphi_m)]\, dq = (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H})_{n,m}.$$

Таким образом, мы опять получили уравнение

$$\frac{\hbar}{i}\dot{\hat{F}} = \hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}, \tag{8.6}$$

на этот раз без специальных предположений о матрицах. В силу этого правила каждая (совместная друг с другом и не содержащая времени явно)

система перестановочных соотношений сохраняется во времени, если она существовала при $t = 0$ [54].

Введем теперь (до сих пор не обязательное) предположение, что $\hat{H}$ также не содержит времени явно. Тогда в силу уравнения (8.6) оператор $\hat{H}$ не зависит от времени. Следовательно, существует не зависящее от времени унитарное преобразование $\hat{S}$, приводящее $\hat{H}$ к диагональному виду

$$\hat{S}^{-1}\hat{H}\hat{S} = \hat{E}.$$

Это то же самое преобразование $\hat{S}$, которое приводит φ_n к специальной форме определенных уравнением (8.7) функций ψ_n в соответствии с формулой

$$\psi_m = \sum_n \varphi_n S_{n,\,m}.$$

Выполняя некоторые преобразования и вводя для диагональной матрицы $\delta_{n,\,m}\exp\left(\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$ обозначение $\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{E}t\right)$, получаем затем из (8.3) и (8.4) с помощью $\hat{S}$:

$$\hat{F}(t) = \hat{U}(t)\,\hat{F}(0)\,\hat{U}^{-1}(t), \tag{8.4}$$

причем

$$\hat{U} = \hat{S}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{E}t}\,\hat{S}^{-1}.$$

Оператор $\hat{U}$, очевидно, унитарный, так как он получается в результате перемножения унитарных матриц. Вследствие соотношения

$$\hat{S}\hat{E}\hat{S}^{-1} = \hat{H}$$

можно также написать

$$\hat{U}(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)^n = \lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{it}{N\hbar}\hat{H}\right)^N.$$

---

[54] В старой литературе по квантовой механике вместо (8.6) часто встречается операторное уравнение

$$\hat{H}\hat{t} - \hat{t}\hat{H} = \frac{\hbar}{i}I,$$

формально получающееся из (8.6) заменой F на t. Но в общем случае невозможно построить эрмитов оператор (например, в виде функции переменных p и q), удовлетворяющий этому уравнению. Это получается уже потому, что из написанных перестановочных соотношений можно заключить, что $\hat{H}$ обладает непрерывным спектром собственных значений от $-\infty$ до $+\infty$ (см. *P. A. M. Dirac*. Quantenmechanik, S. 34), тогда как, с другой стороны, возможны и дискретные собственные значения $\hat{H}$. Итак, мы заключаем, что от введения оператора $\hat{t}$ следует отказаться в принципе и что время в волновой механике необходимо рассматривать как обыкновенное число («c-число») (см. в связи с этим также *E. Schrödinger*. Berlin. Ber., 1931, 238).

Это следует и непосредственно из (8.11) без перехода к диагональному представлению матрицы $\hat{E}$. Мы докажем, далее, что $\hat{U}$ — унитарное преобразование, если все степени $\hat{H}$ существуют одновременно и для всех f. Прежде всего,

$$\hat{U}(t_1)\hat{U}(t_2) = \hat{U}(t_1 + t_2)$$

и, в частности,

$$\hat{U}(t)\hat{U}(-t) = \hat{U}(0) = I,$$

$$\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}(-t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Значит, если $\hat{U}(-t)$ существует для того же множества функций, что и $\hat{U}(t)$, то условие существования обратного преобразования выполняется. Затем, последовательно применяя равенство

$$\int g^*(\hat{H}^n f)\,dq = \int (\hat{H}^n g)^* f dq$$

ко всем степеням $(\hat{H})^n$ оператора $\hat{H}$, можно показать, что

$$\int g^*(\hat{U}f)\,dq = \int (\hat{U}^{-1}g)^* f dq$$

и, в частности, для $g = \hat{U}f$

$$\int (\hat{U}f)^*(\hat{U}f)\,dq = \int f^* f dq.$$

Иначе говоря, $\hat{U}$ сохраняет нормировку. Оператор $\hat{U}$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\hbar}{i}\dot{\hat{U}} = \hat{H}\hat{U} \qquad \text{или} \qquad \frac{\hbar}{i}\dot{\hat{U}}^{-1} = -\hat{U}^{-1}\hat{H}, \tag{8.11}$$

из которого с помощью (8.4) легко получить уравнение (8.6). Что касается смысла $\hat{U}f$, то оператор $\hat{U}$, действуя на коэффициенты разложения f в ряд по фиксированной системе $\varphi_1(0)$, $\varphi_2(0)$,...

$$a_1,\ a_2,\ \ldots,$$

должен переводить их в $a_n(t) = \sum_m U_{n,m}(t)\,a_m(0)$. Но в качестве $\varphi_k(0)$ можно, в частности, выбрать систему $\delta(q - q')$. Тогда $\hat{U}$ будет переводить функцию $f(0)$ прямо в $f(t)$, так что функция f будет удовлетворять волновому уравнению и при $t = 0$ будет соответствовать произвольной начальной функции f:

$$f(q, t) = \hat{U}(t)f(q, 0) = \int U(q, q'; t)\,f(q', 0)\,dq', \tag{8.12}$$

$$U(q, q'; 0) = \delta(q - q'), \qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}U(q, q'; t) = \hat{H}U(q, q'; t). \tag{8.13}$$

Свойство оператора $\hat{U}$ сохранять нормировку вытекает непосредственно из уравнения непрерывности и равносильно равенству

$$\int U(q, q'; t)\, U^*(q, q''; t)\, dq = \delta(q' - q''). \tag{8.14}$$

Далее, должны выполняться соотношения

$$U^*(q', q; t) = U(q, q'; -t) = U^{-1}(q, q'; t) \tag{8.15}$$

и вообще

$$\int U(q, q'; t_2)\, U(q', q''; t_1)\, dq' = U(q, q''; t_1 + t_2). \tag{8.16}$$

Можно показать, что эта функция U является обобщением функции

$$\bar{U}(q, q'; t) = U(q - q'; t) = e^{-\frac{i\pi}{4}} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar}}\, \frac{1}{\sqrt{t}} \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\, \frac{(q - q')^2}{t}\right],$$

введенной в (3.37) [55] для одномерного движения свободной материальной точки. Образуя произведение этих U-функций по формуле (3.38), получаем функцию U для трехмерного движения свободной материальной точки и аналогично U-функцию для любого числа материальных точек. Для материальных точек, находящихся в поле сил, функция U в общем случае будет зависеть не только от разности координат $(q - q')$ и может быть построена только обходным путем с помощью собственных решений $u_n(q)$. Если положить

$$U(q, q'; t) = \sum_n u_n^*(q')\, e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}\, u_n(q), \tag{8.17}$$

то в соответствии с (7.26) условия (8.13) будут выполнены. Собственные функции u_n определяются уравнением

$$\hat{U} u_n = e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}\, u_n. \tag{8.18}$$

Существование же унитарного оператора $\hat{U}$ рассмотренного типа должно быть постулировано как физически необходимое. Ведь оно означает только, что волновое уравнение разрешимо при любой начальной функции $f(q, 0)$ и что к моменту времени t может быть получена любая функция $f(q, t)$. Последнее равносильно тому, что каждую функцию с помощью волнового уравнения можно продолжить до момента времени t также и в прошлом.

С этим обстоятельством связана проблема представления эрмитовых операторов через собственные значения, точно сформулированная уравнением (III), стр. 414. Прежде всего, надо подробнее изучить область определения оператора $\hat{H}$ на многообразии функций f, для которых существует $\int |f|^2 dq$. Очевидно, нельзя требовать, чтобы операция $\hat{H}f$ имела смысл всюду, так как это неверно, например,

[55] Обобщение этого соотношения на случай непрерывного спектра собственных значений очевидно.

уже для оператора умножения на q (интеграл $\int q^2 |f|^2 dq$ существует не для всех f). Однако можно требовать, чтобы множество функций, для которых операция $\hat{H}f$ имеет смысл, было *всюду плотным*, т. е. для каждой функции f должна существовать функция g, для которой определена операция $\hat{H}g$, так что, сверх того, интеграл $\int |f - g|^2 dq$ можно сделать сколь угодно малым. Кроме того, надо потребовать, чтобы оператор $\hat{H}$ был линейно-замкнутым, т. е. чтобы из равенств

$$\lim_{N\to\infty} \int |f - f_N|^2 dq = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N\to\infty} \int |F - \hat{H} f_N|^2 dq = 0$$

следовало равенство $\hat{H}f = F$.

Нейман [56] в своих обстоятельных исследованиях эрмитовых операторов получил замечательный результат, что отнюдь не все такие операторы допускают представление через собственные значения вида (III). Чтобы такое представление было возможным, оператор $\hat{H}$ должен быть приводим к унитарному оператору $\hat{U}$, причем это требование оказывается необходимым и достаточным для существования спектра собственных значений. Унитарный оператор $\hat{U}$ без каких бы то ни было исключений допускает представление через собственные значения, по форме аналогичное (III) [57]:

$$(\hat{U}f) = \int_0^{2\pi} e^{iE} d(\hat{P}_E f). \tag{8.19}$$

Здесь $\hat{P}_E$ и $\hat{P}_E - \hat{P}_{E'}$ — снова проекционные операторы со свойствами (I) и (II). Собственные значения унитарного оператора всегда имеют модуль, равный единице. Для унитарных операторов, обладающих свойством (8.11), представление через собственные значения можно записать сразу для всех t в виде

$$\hat{U}(t) f = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} d(\hat{P}_E f) \ldots \tag{8.19'}$$

С целью свести оператор $\hat{H}$ к унитарному оператору $\hat{U}$ Нейман рассматривал оператор специальной формы

$$\hat{U} = \frac{1 + i\hat{H}}{1 - i\hat{H}},$$

причем он пришел к выводу, что оператор $\hat{U}$ всюду имеет смысл. Правда, такой специальный выбор оператора $\hat{U}$ не играет здесь существенной роли, ведь достаточно рассмотреть, например, также формулу

$$\hat{U}(t) = \lim_{N\to\infty} \left(1 + \frac{it}{\hbar N} \hat{H}\right)^N,$$

более доступную для физической интерпретации [58].

---

[56] *J. v. Neumann.* Math. Ann., 1929, **102**, 49, 370; J. reine und angew. Math., 1929, **161**, 208. Далее см.: *M. H. Stone.* Proc. Nat. Acad., USA, 1929, **15**, 198, 423.

[57] Кроме работ, цитированных в предыдущем примечании, см.: *A. Wintner.* Math. Z., 1929, **30**, 228, а также книгу этого автора «Spektraltheorie der unendlichen Matrizen». Leipzig, 1929.

[58] См. также *H. Weyl.* Z. Phys., 1927, **46**, 1 и его книгу «Gruppentheorie und Quantenmechanik», 2 Aufl. Leipzig, 1931.

Однако мы уже упоминали, что существует как исключение оператор $\hat{H}$, который не может быть сведен к унитарному оператору этим способом. Коротко остановимся на нем здесь, поскольку он отнюдь не представляет собой особо «патологический» случай, а допускает простую физическую интерпретацию. Рассмотрим материальную точку, движущуюся вдоль оси x (одномерный случай), но при $x = 0$ испытывающую упругое отражение от стенки, так что эта точка может находиться только в полупространстве $x > 0$. Это значит, что мы считаем допустимыми такие определенные в области $0 < x < \infty$ функции f, для которых существует $\int\limits_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dx$ и *которые, кроме того, обращаются в нуль при* $x = 0$, $f(0) = 0$. В пространстве этих функций оператор $v\hat{p}_x = v\,\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial x}$ представляет собой допустимый эрмитов оператор (здесь v — постоянная с размерностью скорости, введенная для того, чтобы оператор $v\hat{p}_x$ имел размерность энергии), поскольку, во-первых, область его применения является всюду плотной, а, во-вторых, вследствие $f(0) = 0$ он удовлетворяет условию эрмитовости. Действительно,

$$\int\limits_0^{\infty} g^* (\hat{p}_x f)\, dx - \int\limits_0^{\infty} (\hat{p}_x g)^* f dx = fg^* |_0^{\infty} = 0.$$

Но для этого оператора не существует представления через собственные значения в рассматриваемом пространстве! Это становится очевидным, если мы обратимся к решениям уравнения

$$-\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial\psi}{\partial t} = v\hat{P}_x\psi = \frac{\hbar}{i}\,v\,\frac{\partial\psi}{\partial x} \quad \text{или} \quad \frac{\partial\psi}{\partial t} = -v\,\frac{\partial\psi}{\partial x};$$

они имеют вид

$$\psi(x, t) = f(x - vt). \tag{8.20}$$

В интервале $0 < t < \tau$ это будет решением только в том случае, если для всех значений t в этом интервале $f = 0$ при $x = 0$. Значит, функция $f(\xi)$ должна быть определена для области $-v\tau \leqslant \xi < \infty$; кроме того, должно выполняться условие

$$f(\xi) = 0 \quad \text{при} \quad -v\tau \leqslant x < \infty, \tag{8.20'}$$

т. е.

$$\begin{aligned} \psi(x, \tau) &= 0 && \text{при} \quad 0 \leqslant x \leqslant v\tau, \\ \psi(x, \tau) &= f(x - vt) && \text{при} \quad v\tau \leqslant x < \infty. \end{aligned} \tag{8.20''}$$

Действительно, если выполняется (8.20''), мы имеем в силу (8.20)

$$\int\limits_0^{\infty} |\psi(x, \tau)|^2 dx = \int\limits_0^{\infty} |\psi(x, 0)|^2 dx.$$

Оператор $\hat{U}$, переводящий $f(x)$ в определенные уравнением (8.20) функции $\psi(x, \tau)$, хотя и сохраняет длину (нормировку) функции, но не является унитарным. Дело в том, что многообразие $\psi(x, \tau)$ у́же, чем многообразие $f(x)$, или, что то же самое, оператор $\hat{U}^{-1}$, обратный $\hat{U}$, существует не для всех $f(x)$, а только для таких функций $f(x)$, которые обращаются в нуль на интервале $0 \leqslant x \leqslant v\tau$; для других f решения волнового уравнения в интервале $-\tau < t < 0$ не существует. Для того чтобы в рас-

сматриваемом пространстве одновременно имели смысл первые N степеней $\hat{p}_x$, первоначальную функцию f нужно видоизменить тем сильнее, чем больше N. Такой оператор, очевидно, не мог бы играть роль функции Гамильтона. Напротив, оператор $\partial^2/\partial x^2$ в рассматриваемом нами пространстве ведет себя нормально и имеет собственные функции $\sin kx$; точно так же естественным в обычном пространстве $-\infty < x < +\infty$ является оператор $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$. Совершенно аналогично оператору $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ в полупространстве ведет себя оператор радиальной составляющей импульса $\hat{p}_r f = \frac{\hbar}{ir}\frac{\partial}{\partial r}(rf)$ во всем пространстве. Этот оператор эрмитов, но его матрицу нельзя привести к диагональной форме. Однако это возможно для входящего в функцию Гамильтона оператора $\hat{p}_r^2 f = -\hbar^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)$, обладающего собственными функциями $(\sin kr)/r$.

§ 9. Определение стационарных состояний с помощью измерения. Общее обсуждение понятия измерения

Прежде чем перейти к общему рассмотрению поведения систем под влиянием внешних возмущений, покажем на нескольких типичных примерах, как можно определять стационарное состояние системы с помощью измерения, т. е. специально подобранного внешнего воздействия. При этом важно учитывать, что система, даже изолированная, не обязательно должна находиться в стационарном состоянии, или, другими словами, не обязана обладать с достоверностью одним-единственным значением энергии. Напротив, самое общее состояние системы задается функцией

$$\psi = \sum_n c_n(0)\, e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}Et}\, u_n(q) = \sum c_n(t)\, u_n(q) \qquad (9.1)$$

с коэффициентами $c_n(0)$, не зависящими от времени, но в остальном произвольными. (В случае, когда имеется непрерывный спектр собственных значений, сумму надо заменить интегралом.) В общем случае стационарное состояние системы создается только измерительным прибором. Мы исследуем теперь, как этот процесс отражается математическим аппаратом волновой механики. При этом в качестве главного результата получим простое статистическое толкование коэффициентов c_n.

Простейший способ исследования состояния системы (атома или молекулы) заключается в том, чтобы поместить ее во внешнее силовое поле, на которое система в разных состояниях реагирует по-разному. Обозначим через Q координату центра тяжести молекулы или атома. Запишем сначала произвольную функцию $\psi(q, Q; t)$ в виде

$$\psi(q, Q; t) = \sum c_n(Q; t)\, u_n(q, Q).$$

Здесь q — координаты частиц системы относительно ее центра тяжести; $u_n(q, Q)$ — собственные функции со значениями энергии $E_n(Q)$, отвечаю-

щие потенциалам $\Phi_k(q, Q)$ и $V(q, Q)$ внешнего поля и удовлетворяющие уравнениям, аналогичным (5.11):

$$-\sum_{a=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m^{(a)}}\sum_{k=1}^{3}\left[\left(\frac{\partial}{\partial x_k^{(a)}}-\frac{ie^{(a)}}{\hbar c}\Phi_k(x^{(a)}+Q)\right)^2+V^{(a)}(x^{(a)}+Q)+\right.$$
$$\left.+V(q_1\ldots q_f)\right]u_n(q, Q)=E_n(Q)\,u_n.$$

В этих уравнениях Q фигурирует как внешний параметр. Если внешние поля на протяжении системы изменяются слабо, функции $\Phi_k(x^{(a)}+Q)$ и $V^{(a)}(x^{(a)}+Q)$ можно разложить в ряды, в которых достаточно сохранить несколько членов, в большинстве случаев даже один первый:

$$\Phi_k(x^{(a)}+Q)=\Phi_k(Q)+\sum_{l=1}^{3}\frac{\partial\Phi_k}{\partial Q_l}x_l^{(a)}+\ldots,$$
$$V^{(a)}(x^{(a)}+Q)=V^{(a)}(Q)+\sum_{l=1}^{3}\frac{\partial V^{(a)}}{\partial Q_l}x_l^{(a)}+\ldots$$

Тогда из общего волнового уравнения для ψ, пренебрегая отброшенными здесь остальными членами, получаем для $c_n(Q, t)$ волновые уравнения вида

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial c_n}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_{l=1}^{3}\frac{\partial^2 c_n}{\partial Q_l^2}+E_n(Q)\,c_n. \qquad (9.2)$$

Физический смысл этого волнового уравнения состоит в том, *что зависящие от координат центра тяжести собственные значения внутренней энергии системы можно рассматривать просто как потенциальную энергию для движения центра тяжести всей системы.*

Что касается природы опущенных дополнительных членов, которые еще будут рассмотрены подробнее в § 11, то они препятствуют разделению волнового уравнения относительно c_n, поскольку зависят от всех c_n и их первых производных. Их влияние мало́, если система движется настолько медленно, что в течение времени $\tau=\hbar/(E_n-E_m)$ среднее смещение системы $\Delta Q=\bar{Q}(t+\tau)-\bar{Q}(t)$ удовлетворяет условию

$$\frac{\partial E_n}{\partial Q}\Delta Q\ll E_n-E_m. \qquad (9.3)$$

Особая осторожность необходима в том случае, когда в отсутствие внешнего силового поля рассматриваемое состояние системы вырождено, вследствие чего некоторые разности энергий (E_n-E_m) пропорциональны интенсивности внешнего поля. В этом случае неравенство (9.3) также служит условием применимости волнового уравнения (9.2).

Волновые уравнения этого типа образуют основу для опытов по отклонению молекулярных пучков во внешних силовых полях. Рассмотрим

случай, когда при наличии внешнего силового поля вырождения нет; представим себе сначала различные возбужденные состояния с полным моментом импульса, равным нулю, и исследуем их разделение во внешнем электрическом поле. Если F — напряженность электрического поля в точке Q, то $E_n(Q)$ в общем случае принимают здесь вид

$$E_n(Q) = -\frac{\alpha_n}{2} F^2(Q), \tag{9.4}$$

причем $\alpha_n, \ldots, \alpha_m, \ldots$ — значения электрической поляризуемости атома или молекулы в состояниях $n, m, \ldots$

В первоначальных опытах Штерна и Герлаха с молекулярными пучками, в которых разделялись не различные возбужденные состояния атома, а состояния с разными направлениями его момента импульса, энергия этих состояний была равна

$$E_m = E_0 + \hbar o m, \tag{9.5}$$

где m — магнитное квантовое число (полуцелое или целое), пробегающее значения от $-j$ до $+j$, а величина o, пропорциональная внешнему магнитному полю $\mathcal{H}$, с точностью до числового множителя g (так называемого фактора расщепления Ланде) равна частоте ларморовой прецессии [59]

$$o = g\frac{e\mathcal{H}}{2m_0c}. \tag{9.6}$$

Условие (9.3) требует здесь, чтобы значения компонент $\mathcal{H}$ по трем фиксированным в пространстве направлениям в месте нахождения атома за время $1/o$ испытывали лишь относительно малые изменения.

Основываясь на волновом уравнении (9.2), обсудим теперь, при каких условиях можно пространственно разделить внешним силовым полем пучки, принадлежащие состояниям n и m. Представим себе цилиндрический пучок с поперечником d, распространяющийся вдоль оси x. Согласно (4.23) центр волнового пакета движется вдоль классической траектории, соответствующей потенциальной функции $E_n(Q)$; согласно же (4.25) и (4.26) и соотношению неопределенности ширина такого волнового пакета изменяется в соответствии с неизбежным разбросом начального импульса в направлении поперек пучка, по порядку величины составляющим по крайней мере $p_y \sim \hbar/d$. Можно также сказать, что этот разброс получается вследствие дифракции пучка при прохождении через ограничивающую его диафрагму размером d. Вычислим теперь отклонения пучка $y_n, \ldots$ $\ldots, y_m, \ldots$ силовым полем в направлении y за время t, соответствующие состояниям $n, m, \ldots$, с одной стороны, и уширение пучка Δy в поперечном направлении, обусловленное упомянутым эффектом дифракции, за то же время t — с другой. Чтобы получить два отчетливо разделенных пучка, не-

[59] Здесь берется круговая частота Лармора, которая отличается от чаще применяемой обычной частоты Лармора множителем 2π. Кроме того, надо заметить, что при указанных условиях волновое уравнение (9.2) остается справедливым и при учете спина электрона (см. § 13).

обходимо условие

$$y_n - y_m \gg \Delta y. \tag{9.7}$$

В нашем случае:

$$y_n = \frac{1}{2M}\frac{\partial E_n}{\partial Q_y}t^2, \qquad y_m = \frac{1}{2M}\frac{\partial E_m}{\partial Q_y}t^2,$$

$$\Delta y \sim \frac{\hbar}{Md}t.$$

Поэтому условие (9.7) дает:

$$\frac{\partial (E_n - E_m)}{\partial Q_y}t \gg \frac{\hbar}{d}, \qquad d\frac{\partial (E_n - E_m)}{\partial Q_y}t \gg \hbar. \tag{9.8}$$

Частота $\nu_{n,\,m}$, соответствующая разности энергий $(E_n - E_m)$, равна

$$\nu_{n,\,m} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}. \tag{9.9}$$

Если мы затем введем обозначение $\delta f = d\, \partial f/\partial Q_y$ для изменения некоторой величины поперек пучка, то получим

$$t\delta\nu_{n,\,m} \gg 1. \tag{9.8'}$$

Кроме того, во всяком случае справедливо неравенство $\delta\nu_{n,\,m} < \nu_{n,\,m}$ (в действительности $\delta\nu_{n,\,m}$ даже существенно меньше, чем $\nu_{n,\,m}$), и потому мы имеем также

$$t\nu_{n,\,m} \gg 1. \tag{9.10}$$

Находится система в состоянии n или в состоянии m — установить за сколь угодно короткое время нельзя, для этого требуется минимальное время

$$t \sim \frac{1}{\nu_{n,\,m}} = \frac{\hbar}{E_n - E_m}. \tag{9.10'}$$

В случае первоначального опыта Штерна — Герлаха, в котором значения энергии даются формулой (9.5), это время составляет соответственно 1/о. Мы увидим, что минимальное время $1/\nu_{n,\,m}$ необходимо для всех методов определения состояния, а не только для рассмотренного здесь [60].

Отличительная особенность опыта по отклонению пучков состоит в том, что после его выполнения молекула или атом практически достоверно находится в полностью *разделенных* областях V_n, V_m,... (возможно, зависящих от времени), если до опыта молекула достоверно находилась в состояниях n, m,... Таким образом, если вначале было $c_n = 1$, $c_m = 0$

[60] Соотношение (9.10′) по содержанию *не* равнозначно рассмотренному ранее соотношению неопределенности $\Delta E \Delta t \sim h$, так как там речь шла о продолжительности времени пребывания *в некотором определенном месте* частицы с энергией, определенной с точностью до ΔE. Здесь же, напротив, кроме E и t ни о чем другом, в частности о величине q, *не* говорится.

для $n \neq m$, то после опыта решение будет

$$\psi_n(q, Q; t) = a_n(Q; t)\, u_n(q, Q). \tag{9.11}$$

Здесь функции $u_n(q, Q)$ при каждом заданном значении Q ортогональны относительно q. Кроме того, они перестают зависеть от Q, когда атомы движутся в области пространства, в которой внешнее поле постоянно. Далее, как следствие уравнения непрерывности имеем:

$$\int a_n^* a_n\, dQ = 1, \qquad \int a_n^* a_m\, dQ = 0 \quad \text{при} \quad n \neq m, \tag{9.12}$$

и в силу постулированного выше свойства опыта по отклонению

$$a_n(Q; t) = 0 \quad \text{вне} \quad V_n(t). \tag{9.13}$$

Линейность волнового уравнения, которую мы существенно использовали здесь, ведет далее к тому, что в случае, когда мы имеем вначале общее внутреннее состояние системы $\sum\limits_{(n)} c_n u_n(q)$, волновая функция $\psi(q, Q; t)$ после опыта по отклонению принимает вид

$$\psi(q, Q; t) = \sum_n c_n \psi_n(q, Q; t) = \sum_n c_n a_n(Q; t)\, u_n(q, Q). \tag{9.14}$$

Тогда вероятность найти координату Q в области $(Q, Q + dQ)$ при каких угодно значениях q в соответствии с уже развитыми общими принципами будет

$$W(Q)\, dQ = dQ \int \psi^* \psi(q, Q; t)\, dq = \sum_n |c_n|^2 |a_n(Q; t)|^2\, dQ. \tag{9.15}$$

Вследствие (9.13) получаем далее, что до опыта вероятность найти атом в области V_n в общем случае задается формулой

$$\int\limits_{V_n} W(Q)\, dQ = |c_n|^2. \tag{9.16}$$

Это по определению можно считать равносильным следующему утверждению: *в общем случае* $|c_n|^2$ *представляет собой вероятность найти систему в состоянии* E_n.

Это утверждение оправдывается также результатом, получаемым для вероятности найти после опыта по отклонению значение q между q и $q + dq$ при произвольных значениях Q. Согласно (9.14) и (9.12) имеем

$$W(q)\, dq = dq \int \psi^* \psi(q, Q; t)\, dQ = \sum_n |c_n|^2 |u_n|^2\, dq. \tag{9.17}$$

При этом сделано предположение, что после опыта функции u_n уже не зависят от Q, как было разъяснено выше. Точно такой же результат получается для вероятности $W(p)\, dp$ в пространстве импульсов.

Центр тяжести атома мы можем рассматривать как особый «измерительный прибор» (при этом существенно только, чтобы он вносил в систему новые степени свободы), а энергию внутреннего состояния E_n — как измеряемую величину. Вместо центра тяжести атома можно взять другой прибор (причем Q тогда описывает, например, положение стрелки прибора), если только установлено, что этот прибор с *достоверностью по-разному реагирует* на различные состояния системы, как это выражается уравнением (9.13). Отвлекаясь в дальнейшем от степеней свободы прибора, что формально учитывается интегрированием вероятностей по q, согласно (9.17) приходим к следствию: *фазы амплитуд c_m, относящихся к измеряемой величине, в окончательный результат уже не входят.* Вероятность найти *какую-нибудь* величину ξ, характеризующую систему лежащей между ξ и $\xi + d\xi$, тогда равна сумме этих вероятностей для случаев, когда измеряемая величина имеет определенное значение, с соответствующими весовыми множителями $|c_n|^2$:

$$W(\xi)\,d\xi = \sum_n |c_n|^2 W_n(\xi)\,d\xi \quad \left(\sum_n |c_n|^2 = 1\right). \qquad (9.17')$$

В частности, это верно для канонически-сопряженных величин q и p, где $W_n(q) = |u_n(q)|^2$, $W_n(p) = |v_n(p)|^2$. В этом случае рассматриваемая совокупность называется *смесью*. В противоположность этому существует *чистое* состояние, когда вероятность $W(\xi)$ нельзя получить сразу для всех величин ξ (или, что достаточно, для двух канонически-сопряженных величин ξ) сложением вероятностей состояний, возможных самих по себе. Таким образом, в результате измерения внутренней энергии системы E_n, кроме исключения степеней свободы измерительного прибора, происходит переход в чистое состояние, для которого

$$W(q)\,dq = \left|\sum_n c_n u_n(q)\right|^2 dq, \qquad W(p)\,dp = \left|\sum_n c_n v_n(p)\right|^2 dp,$$

в общем случае (т. е. когда не все коэффициенты c_n, кроме одного, обращаются в нуль) — в смесь, для которой

$$W(q)\,dq = \sum_n |c_n|^2 |u_n(q)|^2 dq, \qquad W(p)\,dp = \sum_n |c_n|^2 |v_n(p)|^2 dp.$$

Этот результат, который вытекает из введенных до сих пор предположений без каких-либо новых допущений и существенно основывается на линейности всех волновых уравнений, имеет решающее значение для непротиворечивой интерпретации понятия измерения в волновой механике. Ведь он показывает, что получаются одни и те же результаты, где бы ни проводилось разделение между наблюдаемой системой, описываемой волновой функцией, и измерительным прибором [61].

То обстоятельство, что применяется определенный измерительный

[61] См. *J. v. Neumann.* Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin, 1932. (Русск. пер.: *Дж. Нейман.* Математические основы квантовой механики. М. 1964.— *Ред.*) В гл. VI этой монографии данный вопрос рассмотрен подробно.

прибор, может найти прямое выражение в математическом аппарате волновой механики. Иначе обстоит дело, если надо констатировать, что измерение дало вполне определенный результат; в нашем случае «центр тяжести атома после опыта находится в области V_n», «энергия атома имеет значение E_n, а не какое-либо другое». Такое *установление физического факта* не принадлежащими к системе средствами измерения (наблюдателем или регистрирующим прибором) с точки зрения математического аппарата, непосредственно описывающего только возможности (вероятности), представляет собой особый, не определяемый заранее законами природы акт, который дополнительно учитывается с помощью *редукции волновых пакетов* [в нашем случае от $\sum c_n u_n(q)$ к $u_n(q)$]. Совершенно аналогично обстоит дело уже при измерении координат частицы. В этом случае вместо $\sum c_n u_n(q)$ надо подставить функцию $\psi(q, t)$, а вместо Q — координаты светового кванта в фокальной плоскости окуляра γ-лучевого микроскопа. Как уже было отмечено в § 1, необходимость такого особого акта и неудивительна, если вспомнить, что при каждом измерении происходит принципиально неконтролируемое в некоторых отношениях взаимодействие с измерительным прибором. При этом важно учитывать, что способ выражения, согласно которому система независимо от измерения обязательно обладает определенной внутренней энергией E_n, или, другими словами, что она должна находиться в определенном *стационарном* состоянии, легко может дать повод к противоречиям, в особенности там, где в старой квантовой теории говорилось о «процессах перехода» между различными стационарными состояниями системы.

Все сказанное здесь об измерении энергии системы в квантовой механике обычно сразу обобщается на измерение «любой физической величины». Мы же обсудим это обобщение позднее потому, что, как мы видели, для таких измерений в общем случае требуется конечное минимальное время; и поэтому необходимо еще особо учитывать то обстоятельство, что рассматриваемые величины могут быть переменными во времени (см. § 10). Напротив, при измерении энергии системы это усложнение отпадает, так как энергия постоянна во времени. Действительно, вероятность того, что энергия системы равна E_n, определяется квадратом модуля $|c_n|^2$ и, поскольку $c_n(t) = c_n(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$, получаем

$$|c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2. \qquad (9.18)$$

Вероятность найти некоторое определенное значение энергии замкнутой системы E_n не зависит от времени. Это — наиболее общее выражение закона сохранения энергии. Доказанное ранее утверждение, что математическое ожидание энергии $\bar{E}$ всегда постоянно во времени, содержится здесь как частный случай, так как это математическое ожидание выражается в виде

$$\bar{E} = \sum_n |c_n|^2 E_n. \qquad (9.19)$$

Здесь полезно ввести впервые определенную Нейманом [62] эрмитову) матрицу плотности P, которая позволяет удобно вычислять математическое ожидание какой-нибудь величины в данном состоянии.

Пусть мы имеем состояние, соответствующее собственной функции

$$\psi = \sum_n c_n(0)\, \psi_n(q, t) = \sum_n c_n(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} u_n(q).$$

Определим в матричном представлении, в котором $\hat{H} = \hat{E}$ имеет диагональный вид, матрицу

$$\mathsf{P}_{n,m} = \overset{*}{c}_n(t)\, c_m(t). \tag{9.20}$$

Тогда среднее значение энергии будет задаваться формулой

$$\bar{E} = \sum_n \mathsf{P}_{n,n} E_n = \sum_n (\mathsf{P}E)_{n,n},$$

среднее значение q —

$$\bar{q} = \int q\psi^*\psi\, dq = \sum_{n,m} \overset{*}{c}_n c_m \int q \overset{*}{\psi}_n \psi_m\, dq = \sum_{n,m} \overset{*}{c}_n c_m q_{n,m},$$

$$\bar{q} = \sum_{n,m} q_{n,m} \mathsf{P}_{m,n} = \sum_n (\hat{q}\mathsf{P})_{n,n}$$

и среднее значение любого оператора $\hat{F}$ —

$$\bar{F} = \int \psi^* (\hat{F}\psi)\, dq = \sum_{n,m} \overset{*}{c}_n(t)\, c_m(t)\, F_{nm}(0) = \sum_{n,m} F_{nm}(0)\, \mathsf{P}_{mn} = \sum_n (\hat{F}\mathsf{P})_{n,n}.$$

Теперь *след* (*шпур*) матрицы $\hat{X}$ по определению равен сумме ее диагональных членов

$$\mathrm{Spur}\,(\hat{X}) = \sum_n X_{n,n}. \tag{9.21}$$

След матрицы обладает важным свойством: след произведения двух матриц A и B коммутативен, т. е. независимо от порядка сомножителей в произведении имеем

$$\mathrm{Spur}\,(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{Spur}\,(\hat{B}\hat{A}). \tag{9.22}$$

Действительно, величина

$$\mathrm{Spur}\,(\hat{A}\hat{B}) = \sum_{m,n} A_{n,m} B_{m,n}$$

симметрична относительно $\hat{A}$ и $\hat{B}$. Полагая в (9.22) $A = S^{-1}X$, $B = S$, получаем соотношение, имеющее важное значение для дальнейшего:

$$\mathrm{Spur}\,(\hat{S}^{-1}\hat{X}\hat{S}) = \mathrm{Spur}\,(\hat{X}). \tag{9.23}$$

В частности, след матрицы инвариантен относительно унитарного преобразования матриц.

---

[62] *J. v. Neumann.* Göttinger Nachr., 1927, 245; см. также *P. A. M. Dirac.* Proc. Cambridge Philos. Soc., 1929, **25**, 62; 1930, **26**, 376; 1930, **27**, 240.

Полученные нами до этих пор результаты можно резюмировать следующим образом: для самого общего состояния системы матрица плотности Р определяет среднее значение оператора $\hat{F}$ в соответствии с формулой

$$\overline{F} = \mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}\hat{F}) = \mathrm{Spur}\,(\hat{F}\mathsf{P}). \tag{9.24}$$

В частности, вместо $\hat{F}$ можно подставить сюда пространственную координату q, или импульс p, или энергию системы $\hat{H}$.

Но вследствие (9.23) это выражение инвариантно при изменении представления матриц. Так, приведя q к диагональному виду, получим

$$\overline{F} = \int \mathsf{P}(q', q'')\, F(q'', q')\, dq'dq'';$$

следовательно, полагая, например,

$$\mathsf{P}(q'q'') = \psi(q', t)\,\psi^*(q'', t),$$
$$F(q'q'') = F(q')\,\delta(q'' - q'),$$

имеем

$$\overline{F}(q) = \int \psi^*(q, t)\, F(q)\, \psi(q, t)\, dq,$$

как и должно быть. Кроме того, зависимость Р от времени выбрана так, что в случае, если матрица $\hat{F}$ не зависит от времени, мы получаем правильную зависимость среднего значения $\overline{F}$ от времени. Действительно, согласно (9.20) имеем

$$\frac{\hbar}{i}\,\dot{\mathsf{P}}_{m,n} = \mathsf{P}_{m,n}E_n - E_m\mathsf{P}_{m,n}$$

и, следовательно, вообще

$$\frac{\hbar}{i}\,\dot{\mathsf{P}} = -(\hat{H}\mathsf{P} - \mathsf{P}\hat{H}). \tag{9.25}$$

Подставляя это в (9.24), находим правильный результат [в согласии с (8.6)]

$$\frac{\hbar}{i}\,\dot{\overline{F}} = \frac{\hbar}{i}\,\mathrm{Spur}(\dot{\mathsf{P}}F) = -\mathrm{Spur}\,(H\mathsf{P}F) + \mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}HF) = -\mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}FH) + \mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}HF) =$$
$$= -\mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}, FH - HF) = (HF - FH).$$

Следует отметить, что знаки в формулах (9.25) и (8.6) противоположны.

До сих пор мы рассматривали только *чистые состояния*. Как следует из (9.20), в самом общем случае чистого состояния матрица Р, приведенная к диагональному виду с помощью унитарного преобразования, всегда удовлетворяет равенству $(\mathsf{P}_n)_{mm'} = \delta_{mm'}\delta_{mn}$, поэтому

$$\mathsf{P}_n = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 & \\ & & & & 0 \\ & & & & & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, одно из собственных значений Р *равно единице, остальные равны нулю.* Мы увидим, что это является также достаточным условием чистого состояния.

Как заметил Нейман, матрицу Р можно обобщить таким образом, что соотношения (9.24) и (9.25) останутся справедливыми и для смеси состояний. Действительно, в самом общем случае смешанного состояния матрица Р имеет вид линейной комбинации воз-

можных матриц P_1, P_2, ... чистых состояний в соответствии с формулой

$$P = \sum_n p_n P_n, \tag{9.26}$$

где

$$\sum_n p_n = 1, \qquad p_n \geqslant 0. \tag{9.26'}$$

Легко видеть, что, поскольку Spur $(P_n) = 1$, для всех P_n в соответствии с (9.26) получаем универсальное соотношение

$$\mathrm{Spur}\,(P) = 1. \tag{9.27}$$

Это соотношение вследствие (9.24) на самом деле необходимо, в чем нетрудно убедиться, подставив вместо $\hat{F}$ единичную матрицу. Мы утверждаем, что матрица P положительно определенна, т. е. что все собственные значения P, не равные нулю, положительны.

Матрица P не имеет отрицательных собственных значений. (9.28)

Это утверждение равносильно тому, что для всех (эрмитовых) операторов, являющихся квадратами, справедливо неравенство

$$\mathrm{Spur}\,(P\hat{A}^2) \geqslant 0. \tag{9.28'}$$

Действительно, приводя P к диагональному виду, из (9.28′) получаем

$$\sum_n P_{n,n} \sum_k |A_{n,k}|^2 \geqslant 0$$

для всех $A_{n,k}$, а следовательно, $P_{n,n} \geqslant 0$ для всех n. В свою очередь отсюда вытекает справедливость (9.28′) для матриц в таком специальном представлении, а значит, благодаря инвариантности следа и для матриц в общем представлении. Из (9.28′) можно теперь заключить: *сумма двух положительно определенных матриц есть опять положительно определенная матрица.* Кроме того, сумма нескольких положительно определенных матриц может обращаться в нуль только в том случае, если каждая матрица в отдельности будет равна нулю. Поскольку $p_n P_n$ являются положительно определенными матрицами, мы теперь видим, что в действительности (9.28) есть следствие (9.26). Обратно, самую общую эрмитову матрицу, удовлетворяющую условиям (9.27) и (9.28′), можно представить в виде (9.26), причем матрицы P_n, принадлежащие чистым состояниям, можно даже считать коммутативными. Действительно, если матрица P приведена к диагональному виду $(P_{n,m})$, то достаточно лишь положить $p_n = P_{n,n}$, в то время как P_n только на n-м месте имеет элемент 1, а остальные элементы — нули.

Чистые состояния с общими матрицами P, которые должны удовлетворять лишь условиям (9.27) и (9.28), теперь можно характеризовать очень просто с помощью соотношения

$$P^2 = P. \tag{9.29}$$

Эрмитова матрица удовлетворяет этому соотношению тогда и только тогда, когда ему удовлетворяют все ее собственные значения, т. е. когда они равны 0 или +1. Тогда из (9.27) следует, что единице равно только одно из собственных значений, а остальные равны нулю. В общем случае P — P² — это всегда положительно определенная мат-

рица, так как собственные значения P вследствие (9.27) всегда меньше или равны единице.

Покажем еще, что при сложении двух совокупностей, к которым принадлежат матрицы плотности $\hat{Q}$ и $\hat{R}$, по формуле

$$\mathsf{P} = p_1\hat{Q} + p_2\hat{R} \qquad (0 < p_1 < 1,\ 0 < p_2 < 1,\ p_1 + p_2 = 1)$$

новое чистое состояние не возникает никогда, кроме случая $\hat{Q} = \hat{R} = \mathsf{P}$. Для доказательства образуем

$$\mathsf{P}^2 = p_1^2\hat{Q}^2 + p_1p_2(\hat{Q}\hat{R} + \hat{R}\hat{Q}) + p_2^2\hat{R}^2.$$

С другой стороны, имеем

$$(\hat{Q} - \hat{R})^2 = \hat{Q}^2 - (\hat{Q}\hat{R} + \hat{R}\hat{Q}) + \hat{R}^2.$$

Следовательно, получаем

$$\mathsf{P}^2 = p_1Q^2 + p_2R^2 - p_1p_2(Q - R)^2$$

(причем, учитывая равенство $p_1 + p_2 = 1$, мы произвели замены $p_1^2 + p_1p_2 = p_1$, $p_2^2 + p_1p_2 = p_2$). Таким образом, находим

$$\mathsf{P} - \mathsf{P}^2 = p_1(Q - Q^2) + p_2(R - R^2)\, p_1p_2(Q - R)^2.$$

В правой части здесь стоит сумма существенно положительных матриц. Если P принадлежит чистому состоянию, то вследствие равенства $\mathsf{P}^2 = \mathsf{P}$ все матрицы в правой части обращаются в нуль по отдельности, в частности,

$$(\hat{Q} - \hat{R})^2 = 0.$$

Но квадрат эрмитовой матрицы может быть равен нулю только в том случае, если все элементы самой матрицы будут нулями [это следует, например, из равенства $(A^2)_{n,n} = \sum_n |A_{nk}|^2$]. Таким образом, получаем

$$\hat{Q} = \hat{R},$$

что и требовалось доказать. Итак, определение чистого состояния как такой совокупности, для которой матрица плотности имеет одно из собственных значений равным единице, а остальные — равными нулю, эквивалентно другому определению, согласно которому чистое состояние не может быть получено путем смешивания двух разных совокупностей.

Нейман [63] далее показал, что величина

$$\sum \equiv \mathrm{Spur}\,(\mathsf{P} \ln \mathsf{P}) \tag{9.30}$$

с точностью до множителя $1/k$ (k — постоянная Больцмана) играет роль энтропии, соответствующей распределению плотности P. Для чистого состояния, и только для него, энтропия равна нулю, так как равенство $\mathsf{P}_{n,n} \ln \mathsf{P}_{n,n} = 0$ справедливо и при $\mathsf{P}_{n,n} = 0$,

---

[63] Рассмотрение общей квантовой статистики, основанной на волновой механике, выходит за рамки данного тома «Handbuch der Physik». См. по этому вопросу: *P. Jordan*. Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig, 1935.

и при $P_{n,n} = 1$. Если мы, как всегда, будем предполагать, что требования (9.27) и (9.28) выполняются, то соотношению (9.29) будет эквивалентно следующее условие:

$$\mathrm{Spur}\,(\mathsf{P}\ln\mathsf{P}) = 0. \tag{9.31}$$

Распределение P, которое при заданной средней энергии

$$E = \mathrm{Spur}\,(\hat{H}\mathsf{P})$$

придает величине Σ минимальное значение, представляет собой каноническое распределение

$$\mathsf{P} = ce^{-\hat{H}/\Theta}, \tag{9.32}$$

где Θ — постоянная, имеющая смысл температуры, умноженной на k, а C определяется условием нормировки (9.27). Далее, свободная энергия дается выражением

$$e^{-F/\Theta} = \mathrm{Spur}\,(e^{-\hat{H}/\Theta}), \tag{9.33}$$

так что (9.32) можно также записать в виде

$$\mathsf{P} = e^{-(F-\hat{H})/\Theta}. \tag{9.32'}$$

Если оператор Гамильтона $\hat{H}$ приведен к диагональному виду, то матрица P также становится диагональной, $\mathsf{P}_{n,n} = e^{-E_n/\Theta}$, и потому в соответствии с (9.33) имеем

$$e^{-F/\Theta} = \sum_n e^{-E_n/\Theta}. \tag{9.33'}$$

Инвариантность (9.33) относительно представления матриц иногда может оказаться полезной [64].

Способ измерения энергии системы, рассмотренный выше, обладает тем свойством, что очередное повторное измерение дает для измеренной величины такой же результат, как и предшествующее измерение. Иначе говоря, если известен не *результат* применения измерительного прибора, а только сам *факт* такого измерения (по терминологии § 1 в этом случае измеренная величина неизвестная, но имеет определенное значение), то вероятность того, что измеренная величина имеет некоторое определенное значение, после измерения остается такой же, как и до измерения. Такие измерения мы будем называть измерениями *первого рода*. Напротив, бывает также, что измерение изменяет состояние системы контролируемым образом даже тогда, когда в состоянии перед измерением измеренная величина имела с достоверностью какое-либо определенное значение. Тогда результат повторного измерения по этому способу уже не будет совпадать с результатом первого измерения. Тем не менее существует возможность делать однозначные заключения по результатам измерения об измеряемой величине рассматриваемой системы до измерения. Такие измерения будем называть измерениями *второго рода* [65]. Уже в

[64] См. прим. 63.
[65] См. в связи с этим прим. 11.

§ 2 мы видели, что измерение первого рода величины импульса возможно только в течение достаточно длительного времени, а измерение второго рода величины импульса — и за короткое время.

Примером измерения второго рода энергии служит воздействие столкновений на атомную систему, причем энергия налетающей частицы измеряется после столкновения. Если вначале, в момент времени 0, измеряемая система находилась в состоянии n, а налетающая частица имела кинетическую энергию ε, то для вероятности того, что в момент времени t система, испытавшая столкновение, находится в состоянии m, а налетающая частица обладает кинетической энергией ε' в интервале между ε' и $\varepsilon' + d\varepsilon'$, мы получаем выражение вида

$$W_m(\varepsilon')\,d\varepsilon' = A_{n,m}\left[\frac{1-\cos\left[(E_n+\varepsilon-E_m-\varepsilon')t/\hbar\right]}{E_n+\varepsilon-E_m-\varepsilon'}\right]^2 d\varepsilon'. \tag{9.34}$$

Эта формула следует из общего математического аппарата теории возмущений [см. § 10, особенно уравнение (10.19а) и стр. 455]. Здесь уже произведено интегрирование по направлениям начального и конечного импульсов, а кинетические энергии связаны с импульсами соотношениями $\varepsilon = p^2/2m$, $\varepsilon' = p'^2/2m$. В момент времени t величина в скобках заметно отличается от нуля только при условии

$$E_m - E_n - (\varepsilon - \varepsilon') \sim \hbar/t.$$

Если $t \gg \hbar/(E_m - E_n)$, как в (9.10), то измеренное значение $\varepsilon - \varepsilon'$ будет лежать вблизи одной из разностей $E_l - E_n$ (для какого-нибудь значения l), когда система была в состоянии n, или вблизи $E_l - E_m$, когда система находилась в состоянии m. Благодаря условию, налагаемому на время, интервалы $\varepsilon - \varepsilon'$, в которых вероятность $W(\varepsilon')$ заметно отличается от нуля, четко отделяются друг от друга. Этим способом можно определить, какой энергией — E_n или E_m — система обладала первоначально.

Этот опыт становится еще проще, если вследствие столкновения система ионизируется, так что энергия E_m оказывается в области непрерывного спектра; тогда вместо (9.34) можно написать

$$W(\varepsilon', E')\,d\varepsilon' dE' = A_n(E')\left[\frac{1-\cos\left[(E_n+\varepsilon-E'-\varepsilon')\,t/\hbar\right]}{E_n+\varepsilon-E'-\varepsilon'}\right]^2 d\varepsilon' dE'. \tag{9.34'}$$

В этом случае становится возможным измерение ε, ε' и E' известными методами, и, если система находилась до столкновения в состоянии n, мы обнаружим, что величина $E' + \varepsilon' - \varepsilon$ с точностью до $\hbar/t$ достоверно близка к E_n.

При этом существенно, что энергия в процессах столкновений сохраняется. Кроме того, оказывается, что в пределах справедливости неравенства (9.10) энергией взаимодействия системы в энергетическом балансе можно пренебрегать. Тем самым мы подтверждаем еще одним способом, что величины E_n можно считать собственными значениями энергии системы.

Перейдем теперь к исследованию выводов, которые можно сделать из опыта с соударениями при произвольном начальном состоянии системы, заданном, например, функцией

$$\psi = \sum_n c_n u_n.$$

Если неравенство (9.10) выполняется, то все смешанные члены в формулах (9.34) или (9.34′), получаемые при умножении величин с *разными* индексами n и m, обращаются в нуль. Поэтому при измерении $\varepsilon - \varepsilon'$ или $\varepsilon - \varepsilon'$ и E' получаем непосредственно величину $|c_n|^2 A_{n,m}$ или $|c_n|^2 A_n(E')$. Усложнения, вносимого множителем $A_{n,m}$ или $A_n(E')$, можно избежать, заставив налетающую частицу отражаться взад и вперед, в результате чего столкновение будет повторяться, и, таким образом, измерить окончательное полное изменение энергии частицы. Оно будет тогда совпадать в $|c_n|^2$ случаях с одной из разностей $E_n - E_m$ (значение m произвольно). Для процесса же ионизации и одновременного измерения энергии E' величина $E' - (\varepsilon - \varepsilon')$ в $|c_n|^2$ случаях будет совпадать с E_n.

Теперь приведем общую схему измерения второго рода с помощью собственной функции ψ измеряемой системы и функции Ψ измерительного прибора. Пусть установленные состояния измерительного прибора соответствуют полной системе функций U_k (ортогональных и нормированных). На самом же деле в рассмотренном выше примере вместо k надо было бы взять разность энергий $\varepsilon - \varepsilon'$; но так как существенного различия между случаями дискретного или непрерывного k не возникает, мы сохраним обозначения первого случая и будем писать суммы по k, даже если в действительности речь идет об интегралах. Пусть состояние измеряемой системы до измерения

$$\psi = \sum_n c_n u_n$$

(u_n — полная и ортогональная система функций), а состояние всей системы после измерения

$$\sum_k \psi_k U_k.$$

Кроме того, допустим, что вследствие линейности всех функций Гамильтона функции ψ_k линейно зависят от c_n:

$$\psi_k = \sum_n c_n v_k^{(n)}. \tag{9.35}$$

При этом $\sum_k \int |\psi_k|^2 dQ = 1$ для всех c_n, и потому $\sum_k \int |v_k^{(n)}|^2 dq = 1.$

После отсчета определенного значения k на «приборе» волновой пакет ψ преобразуется с точностью до постоянного нормировочного множителя в волновой пакет ψ_k. Однозначное определение c_n по измеренному значению

k возможно тогда и только тогда, *когда для каждого k отлична от нуля только одна-единственная функция $v_k^{(n)}$*. (Различным k, правда, может соответствовать одно и то же значение n). Тогда состояния k можно разложить на отдельные группы таким образом, что каждая группа будет соответствовать некоторому определенному значению n. Поэтому мы заменим k двойным индексом n, m и вместо (9.35) запишем

$$\psi_{n,m} = c_n v_{n,m}, \tag{9.35'}$$

причем из условия $\sum\limits_n |c_n|^2 = 1$ для всех c_n следует равенство

$$\sum_{n,m} \int |\psi_{n,m}|^2 dQ = 1.$$

Это равносильно равенству

$$\int |v_{n,m}|^2 dQ = 1. \tag{9.36}$$

Вероятность того что после измерения прибор попадает в группу (n, m) с заданным n, должна быть равна вероятности того, что до измерения система находилась в состоянии n. В соответствии с этим имеем

$$|c_n|^2 = \sum_m \int |\psi_{n,m}|^2 dQ. \tag{9.37}$$

Можно было бы, конечно, разложить функции $v_{n,m}$ в ряд по системе u_n:

$$v_{n,m} = \sum T_{l;n,m} u_l.$$

Тогда для каждой пары (n, m) в соответствии с (9.35) будет выполняться условие

$$\sum_{l,m} |T_{l;n,m}|^2 = 1. \tag{9.38}$$

Это условие, очевидно, значительно слабее, чем условие ортогональности. При измерениях первого рода T есть единичная матрица. При более общих измерениях второго рода специальные состояния, для которых один из коэффициентов c_n равен единице, а остальные — нулю, также обладают тем свойством, что можно делать с *достоверностью* определенные предсказания об исходе измерения. Действительно, результат измерения k попадает в определенную группу (n, m) с заранее предсказуемым значением n.

Вернемся к нашему примеру измерения энергии системы с помощью столкновения. Прежде всего, рассматривая процесс возбуждения, предположим, что каждое значение разности энергий $E_n - E_m$ соответствует только одной-единственной паре состояний. Тогда для каждого k, т. е. для каждого значения $\varepsilon - \varepsilon'$, будет существовать одно-единственное значение E_n. Кроме того, функции $v_{n,m}$ с точностью до постоянного множи-

теля здесь *совпадают с функциями* u_m и потому не зависят от n. В случае же столкновения, сопровождающегося ионизацией, когда вылетающий электрон имеет энергию E', измеряемую также прибором, роль k играют $\varepsilon - \varepsilon'$ и E' вместе. Для каждого k существует одно-единственное n, определяемое равенством $E' - (\varepsilon - \varepsilon') = E_n$; и в то время как E' играет роль m, функции $v_{n,m}$, не зависящие от n, представляют собой по-прежнему собственные функции непрерывного спектра с энергией E'.

§ 10. Общий формализм теории возмущений

Для многих целей большое значение имеет приближенный метод решения волновых уравнений, применимый в тех случаях, когда матрица энергии хотя и содержит недиагональные элементы $H_{m,n}$, однако они малы по сравнению с разностями диагональных элементов:

$$H_{m,n} \ll H_{m,m} - H_{n,n}. \tag{10.1}$$

При этом ограничимся вначале задачей отыскания стационарного решения волнового уравнения и предположим, что нами уже введена соответствующая полная ортогональная система функций $v_1, v_2, \ldots$, удовлетворяющих условию стационарности. В этой системе волновое уравнение для стационарных состояний имеет вид

$$\sum_n H_{m,n} c_n = c_m E. \tag{10.2}$$

Собственная функция, принадлежащая E, выразится тогда формулой

$$u(E) = \sum_n c_n(E)\, v_n,$$

так как из уравнения

$$\hat{H} v_m = \sum_n v_n H_{n,m}$$

в действительности в соответствии с (10.2) следует

$$\hat{H} u = E u.$$

Если функции v_n ортогональны и нормированы, то для нормировки u необходимо наложить условие

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \tag{10.3}$$

Из (10.2) следует еще, что для различных E всегда выполняется равенство

$$\sum_n c_n^*(E)\, c_n(E') = 0, \quad \text{если} \quad E \neq E'. \tag{10.3'}$$

Если величины E дискретны, т. е. уравнение (10.2) имеет решение только для дискретных значений энергии $E_1, E_2, \ldots$, то $c_n(E_k)$ можно также

написать в виде

$$c_n\,(E_k) = S_{n,k},$$

причем в соответствии с (10.3) и (10.3′) матрица $S_{n,k}$ будет унитарной. Допуская, что k может также принимать непрерывные значения в некоторых областях (быть может, многомерных), и заменяя при этом все суммы интегралами по k, приходим к общему случаю.

Теперь, чтобы найти приближенное решение уравнений (10.2), сделаем предположение, что недиагональные элементы (10.2) малы по сравнению с диагональными. Чтобы выразить это на языке формул, представим себе, что недиагональные элементы умножены на численный параметр ε, по степеням которого производится разложение c_n в ряд. Полагая

$$H_{n,n} = E_n^0 + \varepsilon\Omega_{n,n}, \qquad H_{m,n} = \varepsilon\Omega_{m,n} \qquad \text{при}\, m \neq n, \tag{10.4}$$

будем искать частное решение с собственным значением, близким к $E_k^{(0)}$, т. е. такую систему коэффициентов c_n, которая в нулевом приближении равна $\delta_{n,k}$:

$$\begin{gathered} E_k = E_k^{(0)} + \varepsilon E_k^{(1)} + \varepsilon^2 E_k^{(2)} + \dots, \\ c_{n,k} = \delta_{n,k} + \varepsilon c_{n,k}^{(1)} + \varepsilon^2 c_{n,k}^{(2)} + \dots \end{gathered} \tag{10.5}$$

Приравнивая здесь коэффициенты при одинаковых степенях ε, получаем:

$$E_m^{(0)} c_{m;k}^{(1)} + \Omega_{m,k} = \delta_{m,k} E_k^{(1)} + c_{m;k}^{(1)} E_k^{(0)}, \tag{10.6а}$$

$$E_m^{(0)} c_{m;k}^{(2)} + \sum_n \Omega_{m,n} c_{n;k}^{(1)} = \delta_{m,k} E_k^{(2)} + c_{m;k}^{(1)} E_k^{(1)} + c_{m;k}^{(2)} E_k^{(0)}, \tag{10.6б}$$

. . . .

Из уравнения (10.6а) сразу следует для $m = k$

$$E_k^{(1)} = \Omega_{k,k}. \tag{10.7а}$$

Изменение k-го собственного значения равно диагональному элементу (среднему значению) энергии возмущения Ω в этом состоянии. Далее, при $m \neq k$ имеем:

$$c_{m;k}^{(1)}\,[E_k^{(0)} - E_m^{(0)}] = \Omega_{m,k},$$

$$c_{m;\,k}^{(1)} = \frac{\Omega_{m;k}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad \text{при} \qquad m \neq k. \tag{10.8а}$$

Легко видеть, что значение $c_{k,k}^{(1)}$ остается неопределенным. Однако нам надо еще принять во внимание условие нормировки (10.3), из которого после разложения в ряд по степеням ε получается:

$$c_{kk}^{(1)} + c_{kk}^{*\,(1)} = 0, \tag{10.9а}$$

$$c_{kk}^{(2)} + c_{kk}^{*\,(2)} + \sum_n \left| c_{n;\,k}^{(1)} \right|^2 = 0. \tag{10.9б}$$

Первое из этих двух уравнений приводит тогда к следствию, что $c_{kk}^{(1)}$ может быть любым чисто мнимым числом. Эта неопределенность соответствует тому, что в решении (10.2) фазовые постоянные всегда остаются произвольными; если $c_{n;k}$ есть решение, то и

$$c'_{n;\,k} = c_{n;\,k}e^{i\delta_k}$$

при произвольных δ_k также будет решением, и можно, не вступая в противоречие с формулами (10.5), положить

$$\delta_k = \varepsilon\delta_k^{(1)} + \varepsilon^2\delta_k^{(2)} + \cdots,$$

где $\delta_k^{(1)}$, $\delta_k^{(2)}$,... — совершенно произвольны.

Перейдем теперь к обсуждению второго приближения. Прежде всего, учитывая (10.7а), получаем из (10.6б) при $m = k$

$$E_k^{(2)} = \sum_n{}' \Omega_{k,\,n}c_{n;k}^{(1)} = -\sum_n{}' \frac{\Omega_{k,\,n}\Omega_{n,\,k}}{E_n^0 - E_k^0} = -\sum_n{}' \frac{|\Omega_{k,\,n}|^2}{E_n^0 - E_k^0}\,. \qquad (10.7б)$$

Штрих у знака суммы означает, что при суммировании слагаемое, соответствующее значению $n = k$, опускается. Для самого нижнего состояния k эта поправка к собственному значению всегда отрицательна. При $m \neq k$ из (10.6б) следует:

$$c_{m;\,k}^{(2)}\,[E_m^0 - E_k^0] = -(\Omega_{m,\,m} - \Omega_{k,\,k})\,c_{m;\,k}^{(1)} - \sum_{\substack{n\\ n\neq m}}{}' \Omega_{m,\,n}c_{n;k}^{(1)},$$

$$c_{m;\,k}^{(2)} = \frac{(\Omega_{m,\,m} - \Omega_{k,\,k})\,\Omega_{m,\,k}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} + \sum_{\substack{n\\ n\neq m}}{}' \frac{\Omega_{m,\,n}\,\Omega_{n,\,k}}{(E_m^0 - E_k^0)\,(E_n^0 - E_k^0)}\,. \qquad (10.8б)$$

Коэффициент $c_{kk}^{(2)}$ не входит в эти уравнения и должен удовлетворять только условию (10.9б). Эти результаты можно сформулировать более наглядно, введя эрмитову матрицу T с элементами

$$T_{k,k} = 0, \qquad T_{m,\,k} = i\,\frac{\Omega_{m,\,k}}{E_m^0 - E_k^0} \quad \text{при} \quad m \neq k. \qquad (10.10)$$

Тогда

$$c_{m;\,k}^{(1)} = iT_{m,\,k} \quad \text{при } m \neq k, \qquad (10.8а')$$

$$E_k^{(2)} = +i\sum_n \Omega_{k,\,n}T_{n,\,k}, \qquad (10.7б')$$

$$c_{m;\,k}^{(2)} = -i\,\frac{\Omega_{m,\,m} - \Omega_{k,\,k}}{E_m^0 - E_k^0}\,T_{m,\,k} - (T^2)_{m,\,k} \quad \text{при} \quad m \neq k. \qquad (10.8б')$$

Отметим еще, что бесконечно малое унитарное преобразование $\hat{S}$ всегда имеет представление в виде эрмитовой матрицы T, умноженной на

мнимую единицу. Действительно, если

$$\hat{S} = 1 + \varepsilon i \hat{T}, \tag{10.11}$$

то условие

$$\hat{S}\hat{\tilde{S}} = \hat{\tilde{S}}\hat{S} = 1$$

после отбрасывания высших степеней ε будет эквивалентно условию эрмитовости $\hat{T}$ (см. § 8):

$$\hat{T} = \hat{\tilde{\tilde{T}}}. \tag{10.11'}$$

Это значит, что в соответствии с (10.9а) и (10.8а') матрица $c_{kn}^{(1)}$ с точностью до множителя i равна эрмитовой матрице.

Из выражения (10.8а) для $c_{m;k}^{(1)}$ с учетом (10.4) видно, что условие (10.1) в действительности имеет решающее значение для применимости нашего метода разложения. Если это условие нарушается, то малость ε уже не оправдывает разложение в ряд, так как произведение $\varepsilon c_{m;k}^{(1)}$ становится тогда сравнимым с единицей. В частности, это происходит, когда рассматриваемая система вырождена, т. е. когда несколько значений энергии E_m^0 совпадают точно. В этом случае приходится сначала особо рассматривать соответствующее конечномерное подпространство, решая отдельно задачу о собственных значениях

$$\sum_{n=1}^{g} H_{m,n} c_n = c_m E \quad (m = 1,2,\ldots, g) \tag{10.12}$$

в соответствующем g-мерном подпространстве, в котором разность $E_n^0 - E_m^0$ по порядку величины такая же, как $\Omega_{m,n}$. Это — чисто алгебраическая задача, всегда разрешаемая. Например, g новых собственных значений E определяются из условия равенства нулю определителя (так называемого «секулярного», или векового, детерминанта):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E, & H_{12},\ldots, & H_{1g} \\ H_{21}, & H_{22} - E,\ldots, & H_{2g} \\ \vdots & & \\ H_{g1},\ldots, & \ldots & H_{gg} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{10.13}$$

Это уравнение степени g относительно E при эрмитовой матрице $H_{n,m}$ всегда имеет g вещественных корней. Совершая преобразование

$$\bar{v}_m = \sum_n c_{n;\,m} v_n$$

с определенными из (10.12) коэффициентами $c_{n;m}$, соответствующими $E = E_m$, мы как бы приспосабливаем ортогональную систему v_n к функции возмущения Ω, после чего снова можно применять первоначальную теорию возмущений. Ведь после такого преобразования все $\Omega_{m,k}$ становятся

нулями, если m и k лежат в одном подпространстве; формулы (10.8а) и (10.7б) станут опять применимыми, если мы обобщим определение при $m \neq k$ или $n \neq k$ следующим образом. Невозмущенные энергии состояний m и k или n и k должны быть существенно различными (должны располагаться в *различных* конечных подпространствах из рассмотренных выше), так что неравенство (10.1) для этих пар состояний снова должно выполняться.

Разберем вкратце, как видоизменяется рассмотренный метод теории возмущений, если соответствующее значение энергии принадлежит непрерывному спектру. В этом случае вместо индекса n введем непрерывный параметр n. Тогда получаем:

$$u(k) = \int c(n, k)\, v(n)\, dn,$$

$$\hat{H} v(m) = \int v(n)\, H(n, m)\, dn,$$

$$\int H(m, n)\, c(n, k)\, dn = c(m, k)\, E(k).$$

При этом зависимость E от k остается еще в значительной степени произвольной, и мы можем выбирать ее из соображений удобства. Вместо (10.4) следует положить

$$H(m, n) = E_n^0\, \delta(m-n) + \varepsilon\Omega(m, n),$$

причем теперь сюда входит сингулярная δ-функция, определенная соотношением (6.25). Аналогично имеем

$$c(n, k) = \delta(n-k) + \varepsilon c^{(1)}(n, k) + \varepsilon^2 c^{(2)}(n, k) + \ldots$$

Уравнение (10.6а) принимает вид

$$[E^0(m) - E^0(k)]\, c^{(1)}(m, k) = -[\Omega(m, k) - E^{(1)}(k)\, \delta(m-k)].$$

Ввиду наличия δ-функции здесь нельзя просто положить $m = k$, и функция $E^{(1)}(k)$ остается произвольной. Если $\Omega(m, k)$ не имеет особенности при $m = k$, или, точнее, если $\int\limits_{m-\varepsilon}^{m+\varepsilon} \Omega(m, k)\, dk$ при $\varepsilon \to 0$ обращается в нуль, то целесообразно даже выбрать $E^{(1)}(k) = 0$. Поэтому полагаем

$$\Omega(m, k) - E^{(1)}(k)\, \delta(m-k) = \Omega'(m, k)$$

и требуем, чтобы

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int\limits_{m-\varepsilon}^{m+\varepsilon} \Omega'(m, k)\, dk = 0.$$

Тогда коэффициент

$$c^{(1)}(m, k) = -\frac{\Omega'(m, k)}{E^0(m) - E^0(k)}$$

при $m = k$ становится сингулярным. Более подробное рассмотрение показывает, что интеграл

$$\int\limits_{k-a}^{k+a} f(m)\, c^{(1)}(m, k)\, dm,$$

в котором функция $f(m)$ непрерывна, но в остальном произвольна, всегда можно брать в смысле главного значения. Оно определяется равенством

$$\text{Гл. знач.} \int\limits_{k-a}^{k+a} = \lim_{\varepsilon\to 0}\left(\int\limits_{k-a}^{k+\varepsilon} + \int\limits_{k+\varepsilon}^{k+a}\right),$$

или также

$$\text{Гл. знач.} \int\limits_{k-a}^{k+a} E(m, k)\,dm = \frac{1}{2}\int\limits_{k-a}^{k+a}[F(m, k) + F(2k-m, k)]\,dm,$$

причем теперь подынтегральная функция регулярна. Это справедливо как для вычисления $u(k)$ из $v(n)$ с помощью $c(n, k)$, так и для определения $E^{(2)}(k)$ и $c^{(2)}(m, k)$.

Переходим теперь к рассмотрению возмущений, зависящих от времени. При этом, считая начальное состояние ($t = 0$) заданным, будем искать решение уравнения

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{c}_m = \sum_n H_{m,n} c_n, \qquad (10.14)$$

причем матричные элементы оператора $\hat{H}$, вычисленные с помощью ортогональной системы функций, не зависящих от времени, задаются равенством

$$H_{m,n} = E_n \delta_{m,n} + \varepsilon\Omega_{m,n}(t). \qquad (10.15)$$

Зависимость матрицы возмущений Ω от времени можно, следовательно, задавать произвольно. Невозмущенное решение имеет вид

$$c_n^{(0)}(t) = c_n^{(0)}(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^0 t}.$$

Возмущенное решение будем искать в форме

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \varepsilon c_n^{(1)}(t) + \varepsilon^2 c_n^{(2)}(t) + \ldots$$

с заданными значениями $c_n(0) = c_n^0(0)$, так что $c_n^{(1)}(0) = c_n^{(2)}(0) = \ldots$ $\ldots = 0$. Целесообразно выделить в c_n множитель $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n^0 t\right)$:

$$c_n(t) = a_n(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^0 t}, \qquad (10.16)$$

и положить

$$\Omega'_{m,n}(t) = \Omega_{m,n}(t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)\,t\right]. \qquad (10.17)$$

Действительно, тогда имеем

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{a}_m = \varepsilon\sum_n \Omega'_{m,n}(t)\, a_n(t) \qquad (10.15')$$

и, полагая

$$a_n(t) = a_n^{(0)}(t) + \varepsilon a_n^{(1)}(t) + \ldots, \qquad (a_n^{(0)}(t) = a_n^{(0)}(0) = \text{const}),$$

получаем:

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{a}_m^{(1)} = \sum_n \Omega'_{m,n}(t)\, a_n^{(0)}(0),$$

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{a}_m^{(2)} = \sum_n \Omega'_{m,n}(t)\, a_m^{(1)}(t).$$

Эти уравнения можно проинтегрировать непосредственно:

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_n a_n^{(0)}(0)\int_0^t \Omega'_{m,n}(t)\,dt, \tag{10.18а}$$

$$a_m^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_l \int_0^t \Omega'_{m,l}(t)\, a_l^{(1)}(t)\,dt =$$

$$= -\frac{1}{\hbar^2}\sum_n a_n^{(0)}(0)\sum_l \int_0^t \Omega'_{m,l}(\tau)\,d\tau \int_0^\tau \Omega'_{l,n}(\tau')\,d\tau', \tag{10.18б}$$

. . . .

Особый интерес представляет частный случай, когда элементы $\Omega_{m,n}$ не зависят от времени, так что в соответствии с (10.17)

$$\Omega'_{m,n}(t) = \Omega_{m,n}(0)\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)\,t\right].$$

Тогда согласно (10.18а, б) получаем:

$$a_m^{(1)}(t) = -\sum_n a_n^{(0)}(0)\,\Omega_{m,n}(0)\,\frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)\,t\right] - 1}{E_m^0 - E_n^0}, \tag{10.19а}$$

$$a_m^{(2)}(t) = +\sum_n a_n^{(0)}(0)\sum_l \Omega_{m,l}(0)\,\Omega_{l,n}(0)\left[\frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)\,t\right] - 1}{(E_m^0 - E_n^0)(E_l^0 - E_n^0)} - \right.$$

$$\left. - \frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_l^0)\,t\right] - 1}{(E_m^0 - E_l^0)(E_l^0 - E_n^0)}\right]. \tag{10.19б}$$

Если в (10.19а), в частности, $E_m^0 = E_n^0$, то соответствующий член принимает вид

$$a_n^0(0)\,\Omega_{m,n}(0)\frac{i}{\hbar}\,t.$$

Эта формула применима, пока $|\varepsilon|\,|\Omega_{m,n}(0)|\,t/\hbar \ll 1$. Если в этом случае, соответствующем обращению в нуль некоторого знаменателя (случай резонансного знаменателя), мы захотим получить решение, пригодное для большого промежутка времени, то теорию возмущений надо видоизменить

совершенно аналогично тому, как это делается в случае стационарных решений для вырожденных или почти вырожденных систем.

Часто встречается случай, когда отдельный дискретный уровень энергии невозмущенной системы лежит в области, в которой система имеет также непрерывный спектр собственных значений (предиссоциация, эффект Оже). Тогда индекс n в (10.19а) будем считать дискретным, в то время как m пусть пробегает непрерывные значения, причем матричный элемент $\Omega_{m,\ n}$ пусть будет нормирован относительно параметра m. (Случай, когда существует несколько параметров m, совершенно аналогичен этому.) Тогда можно поставить вопрос о вероятности перехода системы за время t в какое-либо такое из состояний m, для которого

$$E_n^0 - \Delta E < E^0(m) < E_n^0 + \Delta E,$$

при условии, что при $t = 0$ она была с достоверностью в дискретном состоянии n $[a_n^0(0) = 1,\ a_n^0(m;\ 0) = 0]$. Для этой вероятности перехода $W(t)$ получаем

$$W(t) = \int |a^{(1)}(m, t)|^2\, dm = \int dm\, |\Omega_{m,n}(0)|^2 \frac{4 \sin^2\left[\left(E^0(m) - E_n^0\right) \frac{t}{2\hbar}\right]}{[E^0(m) - E_n^0]^2}.$$

При этом интеграл берется по той области пространства m, которая соответствует интервалу энергии $(E_n^0 - \Delta E,\ E_n^0 + \Delta E)$. Если

$$\frac{\Delta E \cdot t}{\hbar} \gg 1, \tag{10.20}$$

то, вводя переменную интегрирования

$$\frac{[E^0(m) - E_n^0]\, t}{2\hbar} = x,$$

можно в достаточно хорошем приближении вынести $|\Omega_{m,n}(0)|^2$ из-под знака интеграла и распространить пределы интегрирования по x от $-\infty$ до $+\infty$. Таким образом, получаем

$$W(t) = |\Omega_{m,n}(0)|^2 \frac{t}{2\hbar} \frac{dm}{dE^0(m)}\, 4 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\, dx$$

и, поскольку интеграл равен π,

$$W(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} \left|\Omega_{m,n}(0)\right|^2 \frac{dm}{dE^0(m)}. \tag{10.21}$$

Множитель $dm/dE^0(m)$ соответствует переходу от нормировки матричного элемента Ω относительно m к нормировке относительно $E^0(m)$. Если имеется несколько параметров m, например m_1, m_2, m_3, то необходимо рассмотреть элемент объема в m-пространстве для области энергии $E_n^0 - \Delta E <$

$< E\,(m_1, m_2, m_3) < E_n^0 + \Delta E$. Если этот элемент объема выразить в виде:

$$\int dm_1 dm_2 dm_3 = \omega\,(E_n^0)\,2\Delta E, \qquad E_n^0 - \Delta E < E\,(m_1, m_2, m_3) < E_n^0 + \Delta E,$$

то в формуле (10.21) вместо $dm/dE^0(m)$ появится множитель $\omega\,(E_n^0)$.

Уравнение (9.34) для вероятности перехода при столкновении также содержится в общей формуле (10.19а). В этом случае невозмущенная система состоит из двух независимых подсистем, причем полная энергия системы, входящая в (10.19а), оказывается равной сумме энергий этих обеих подсистем, так что вместо E_n^0 следует подставить $E_n + \varepsilon$, а вместо $E^0(m) - E_m + \varepsilon'$. При этом E_n и E_m относятся теперь только к атому, ε и ε' — к сталкивающейся частице.

Пока мы брали в качестве начальных состояний дискретные уровни, но совершенно так же можно выбирать начальные состояния и в непрерывном спектре. Из соотношений (10.19) снова получается формула типа (10.21):

$$W_n(t) = \frac{2\pi t}{\hbar}\left|\,\Omega_{m,n}\,(0)\right|^2 \frac{dm}{dE^0\,(m)}\,P\,(m_0), \tag{10.21'}$$

где $P\,(m)dm$ — плотность систем в m-пространстве. Это значит, что мы рассматриваем большое число систем, из которых $P(m)dm$ систем имеют значение m между m и $m + dm$. Далее, m_0 обозначает то значение m, для которого $E\,(m_0) = E_n^0$. *Но при этом здесь произведено еще усреднение по фазам* $a_m^0\,(0)$, а квадрат модуля $|\,a_m^0\,(0)\,|^2$, не зависящий в рассматриваемом интервале от m, вынесен из-под знака интеграла и обозначен через $P\,(m_0)$. Вследствие эрмитовости Ω всегда выполняется равенство $|\,\Omega_{m,n}\,(0)\,|^2 = |\,\Omega_{n,m}\,(0)\,|^2$, которое определяет связь между частотами прямых и обратных переходов, имеющую важное значение при рассмотрении теплового равновесия [66].

Рассмотренные здесь «процессы перехода» уже в старой квантовой теории относились к ситуации, когда причинное описание природы становится невозможным хотя бы потому, что из одного и того же начального состояния могут происходить различные переходы, выбор между которыми, по-видимому, определяется чистой случайностью. Строго говоря, квантовая механика не знает такого понятия, как разрывный «процесс», поскольку все изменения состояния системы *во времени* происходят непрерывно. Только наблюдение (измерение) устанавливает, в какое состояние система перешла в действительности, а прерывность, обусловленная конечностью кванта действия, возникает исключительно при редукции (символических и описывающих систему только статистически) волновых пакетов, необходимой для разделения наблюдаемой системы от средств наблюдения.

---

[66] Это соотношение справедливо только в первом приближении теории возмущений, тогда как тепловое равновесие можно доказать и при более общих предпосылках. См. *E. C. G. Stueckelberg*. Helv. phys. acta, 1952, 25, 577; *M. Inagaki*, *G. Wanders*, *C. Piron*. Helv. phys. acta, 1954, 27, 71.

§ 11. Адиабатические и внезапные возмущения системы. Общее вероятностное утверждение квантовой механики

Особого внимания заслуживают такие внешние воздействия на систему, которые допускают описание с помощью изменения параметров (напряженности внешнего поля, положения стенок и т. д.). Для этого случая в старой квантовой теории уже существовал известный *адиабатический принцип* Эренфеста [67], утверждающий, что система, первоначально находившаяся в некотором определенном стационарном квантовом состоянии, продолжает пребывать в этом состоянии, если изменение параметров системы происходит достаточно медленно. Теорема, что подобный принцип справедлив и в волновой механике, впервые была сформулирована и доказана Борном [63].

Итак, допустим, что оператор Гамильтона $\hat{H}$ зависит от параметра a, что задача о собственных значениях решена для всех рассматриваемых значений a и что найдены собственные значения энергии $E_n(a)$ и собственные функции $u_n(a)$. Тогда эти функции при всех a тождественно удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, a) = u_n(a) = E_n(a)\, u_n(a). \tag{11.1}$$

Дифференцируя по a, получаем отсюда

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial a}\right)_{\hat{p},\hat{q}} u_n(a) + \hat{H}\frac{\partial u_n}{\partial a} = \frac{\partial E_n}{\partial a} u_n(a) + E_n \frac{\partial u_n}{\partial a}. \tag{11.1'}$$

Положим теперь

$$\frac{\hbar}{i}\int u_m^* \frac{\partial u_n}{\partial a}\, dq = k_{mn}, \tag{11.2}$$

где матрица k_{mn} эрмитова вследствие ортогональности и нормированности функций u. Далее, благодаря эрмитовости $\hat{H}$ имеем

$$\frac{\hbar}{i}\int u_m^* \left(\hat{H}\frac{\partial u_n}{\partial a}\right) dq = \frac{\hbar}{i}\int (\hat{H} u_m)^* \frac{\partial u_n}{\partial a}\, dq = E_m k_{mn}.$$

Таким образом, умножая (11.1′) на $(\hbar/i)u_m^*$ и интегрируя по q-пространству, получаем

$$\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial a} - \frac{\partial \hat{E}}{\partial a}\right) = \hat{k}\hat{E} - \hat{E}\hat{k}. \tag{11.3}$$

---

[67] *P. Ehrenfest.* Ann. Phys., 1916, 51, 327. Бор впоследствии особо рассмотрел вопрос о применимости классической механики к адиабатическим (бесконечно медленным) процессам. Но теперь эта сторона вопроса не представляет интереса, так как сама классическая механика неприменима уже при описании квантовых состояний.

[68] *M. Born.* Z. Phys., 1926, 40, 167. Более поздние работы по этому вопросу: *E. Fermi*, *F. Persico.* Rend. Lincei, (6), 1926, 4, 452. (Русск. перев.: *Э. Ферми.* Научные труды, т. 1. М., «Наука», 1971, стр. 231.— *Ред.*); *M. Born*, *V. Fock.* Z. Phys., 1928, 51, 165; *P. Güttinger.* Z. Phys., 1931, 73, 169.

Это уравнение следует понимать как матричное равенство, в котором $\hat{E}$ — диагональная матрица. В этом случае диагональные элементы в правой части уравнения тождественно равны нулю, так что мы, в частности, получаем

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial a}\right)_{n,n} = \frac{\partial \hat{E}_n}{\partial a} \tag{11.3'}$$

и

$$k_{mn} = \frac{1}{E_n - E_m} \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial a}\right)_{mn} \quad \text{при} \quad m \neq n \, (E_m \neq E_n). \tag{11.3''}$$

Если параметр a зависит от времени, то решение уравнения

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{\psi} = \hat{H}(\hat{p}, q, a(t)) \psi$$

следует искать в виде

$$\psi = \sum_n c_n(t) u_n(a).$$

Тогда

$$-\frac{\hbar}{i} \int u_m^* \dot{\psi} dq = \int u_m^* \hat{H} \psi dq = E_m(a) \int u_m^* \psi dq,$$

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{c}_m + \dot{a} \sum_n k_{mn} c_n = E_m(a) c_m. \tag{11.4}$$

При более подробном рассмотрении этого уравнения[69] оказывается, что

$$c_m(T) - c_m(0) = \dot{a} F. \tag{11.5}$$

При фиксированном конечном произведении $\dot{a}T = a(T) - a(0)$ и в пределе $T \to \infty$, а значит, в пределе $\dot{a} \to 0$ функция F остается здесь конечной. При этом еще предполагается, что во время процесса ни одна из разностей $E_n - E_m$ через нуль не проходит. Этот исключительный случай был особо рассмотрен Борном и Фоком, причем здесь существенную роль играет способ, предложенный Лауэ[70]. Для фиксированной разности $a(T) - a(0)$ в этом случае также справедливо равенство

$$\lim_{\dot{a} \to 0} (c_m(T) - c_m(0)) = 0. \tag{11.5'}$$

Из формулы (11.5) следует, что для малых $\dot{a}$ квадрат модуля $|c_m(T) - c_m(0)|^2$ по порядку величины становится равным $\dot{a}^2$.

В частности, при $c_m(0) = 0$ имеем $|c_m(T)|^2 \sim \dot{a}^2$. Вероятность перехода из одного стационарного состояния в другое, обусловленного изменением параметра a (эффект «встряски»), пропорциональна, таким образом, $\dot{a}^2$.

---

69 См. работы, цитированные в прим. 67.
70 *M. v. Laue.* Ann. Phys., 1925, 76, 619.

Несколько более общий, чем рассмотренный выше, случай возникает, когда благодаря параметру a в системе появляются новые степени свободы. Если, например, атом проходит через силовое поле, изменяющееся в пространстве, то его ядро в первом приближении можно считать бесконечно тяжелым, а задачу о собственных значениях— решенной для каждого положения Q центра тяжести ядра:

$$\hat{H}_0(q, Q)\,u_n(q, Q) = E_n(Q)\,u_n. \tag{11.6}$$

Однако здесь Q следует рассматривать не как параметр, переменный во времени, а как координату, которая соответствует новой степени свободы.

Мы должны решить уравнение

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \hat{H}_0\right)\psi(q, Q), \tag{11.7}$$

где оператор $\hat{H}_0$ действует только на q, но не на Q. Аналогичная задача возникает также для молекул, если ядра в первом приближении считаются закрепленными ($M = \infty$), а движение их (колебания и вращение) учитывается только во втором приближении. Полагая

$$\psi(q, Q) = \sum_n \varphi_n(Q, t)\,u_n(q, Q), \tag{11.8}$$

получаем в соответствии с (11.6)

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_n \frac{\partial\varphi_n}{\partial t}u_n(q, Q) = \sum_n\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial Q_k^2} + E_n(Q)\,\varphi_n\right]u_n(q, Q) - \right.$$
$$\left. -\frac{\hbar^2}{2M}\left[2\sum_k \frac{\partial\varphi_n}{\partial Q_k}\frac{\partial u_n}{\partial Q_k} + \varphi_n\sum_k \frac{\partial^2 u_n}{\partial Q_k^2}\right]\right\}.$$

Вводя эрмитовы матрицы

$$A_{mn}^{(k)} = \frac{1}{M}\frac{\hbar}{i}\int u_m^* \frac{\partial u_n}{\partial Q_k}\,dq, \qquad B_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2M}\int u_m^* \sum_k \frac{\partial^2 u_n}{\partial Q_k^2}\,dq \tag{11.9}$$

и определяя, с целью сокращения записи, оператор возмущения $\hat{\Omega}$ формулой

$$\hat{\Omega}\,\varphi_m = \sum_n\left(\sum_k A_{mn}^{(k)}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi_n}{\partial Q_k} + B_{mn}\varphi_n\right), \tag{11.10}$$

мы, таким образом, получаем

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi_m}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2\varphi_m}{\partial Q_k^2} + E_m(Q)\,\varphi_m + \hat{\Omega}\varphi_m. \tag{11.11}$$

В частности, существуют стационарные решения

$$\varphi_m(Q, t) = v_m(Q)\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et},$$

удовлетворяющие уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2 v_m}{\partial Q_k^2} + E_m(Q)\,v_m + \hat{\Omega}v_m = Ev_m. \tag{11.11'}$$

Здесь энергия E может обладать как дискретным спектром, так и непрерывным или тем и другим.

При известных условиях оператор возмущения $\hat{\Omega}$ можно считать малым и применять к уравнению (11.11) или (11.11′) обычный метод теории возмущений, выбирая в качестве нулевого приближения решение уравнения

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi_m^0}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2\varphi_m^0}{\partial Q_k^2} + E_m(Q)\,\varphi_m^0\,, \tag{11.12}$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_k \frac{\partial^2 v_m^0}{\partial Q_k^2} + E_m(Q)\,v_m^0 = E v_m^0\,. \tag{11.12′}$$

Этот метод используется как при рассмотрении колебаний ядер в молекуле, так и в задаче о прохождении атома через внешнее силовое поле, а также и в других задачах [71]. Подобное приближение можно называть *адиабатическим*, потому что система при этом всегда пребывает в одном и том же внутреннем состоянии m, а также потому, что оно тем лучше, чем меньше изменяются за период $\hbar/[E_m(Q) - E_n(Q)]$ волновые пакеты φ_m^0; в случае же дискретного спектра (11.12) оно тем лучше, чем меньше разности энергий $E' - E''$ этого спектра по сравнению с разностями $E_m - E_n$ спектра внутренней энергии (т. е. если частота колебаний ядер мала по сравнению с электронными частотами).

Уравнения (11.11) и (11.11′) составляют также основу теории прохождения атомных пучков через магнитное поле, направление которого изменяется в пространстве [72]. В этом случае в операторе возмущения $\hat{\Omega}$ в (11.10) достаточно учитывать состояния, соответствующие конечному числу квантованных направлений. Поскольку в соответствии с (11.11′) стационарное решение существует строго, мы приходим здесь еще к выводу, что при учете эффекта встряски (если только внешние поля не будут *переменными во времени*) сумма внутренней энергии и энергии поступательного движения остается постоянной.

Наряду с предельным случаем адиабатического процесса особый интерес представляет случай «внезапного» изменения параметра a. При этом понятие «внезапного» изменения следует уточнить в том смысле, что относительное изменение a за рассматриваемые периоды $1/\nu_{nm} = \hbar/(E_n - E_m)$ должно быть большим:

$$\dot{a} \gg a\,\frac{E_n - E_m}{\hbar}\,. \tag{11.13}$$

Действительно, тогда в уравнении

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\sum_n c_n u_u = \sum_m E_m c_m u_m$$

---

[71] См. *M. Born, J. R. Oppenheimer*. Ann. Phys., 1927, 84, 457. Относительно общего метода см. далее: *Я. Френкель*. Phys. Z. Sowjet Union, 1932, 1, 99; *Л. Ландау*. Phys. Z. Sowjet Union, 1932, 1, 88; 2, 46.

[72] См. по этому вопросу *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1927, **A117**, 258, особенно § 10.

после интегрирования по длительности изменения

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_n c_n u_n(a)\Big|_0^t = \int_0^t \sum_m E_m c_m u_m dt$$

при конечном изменении параметра a мы можем все величины, пропорциональные t, в первом приближении приравнять нулю. Поскольку это справедливо для правой части этого равенства, то же самое должно быть и для левой части; таким образом, здесь соблюдается условие

$$\sum_n c_n u_n = \sum_n c_n(0)\, u_n(0),$$

что означает *непрерывность функции* $\psi = \sum c_n u_n$ *при внезапном изменении параметра* a:

$$c_m(t) = \sum_n S_{mn} c_n(0), \tag{11.14}$$

где

$$S_{mn} = \int u_m^*(a)\, u_n(0)\, dq.$$

Допустим, что матричные элементы H_{mn} новой функции Гамильтона, соответствующей параметру a, вычислены с помощью системы функций, принадлежащей гамильтониану $\hat{H}$ (0):

$$H_{mn} = \int u_m^*(0)\, \hat{H}(a)\, u_n(0)\, dq. \tag{11.15}$$

Тогда выполняется равенство

$$\hat{E}(a) = \hat{S}\hat{H}\hat{S}^{-1}, \tag{11.16}$$

т. е. $\hat{S}$ приводит матрицу новой функции Гамильтона к диагональному виду.

Теперь мы перейдем к общему вероятностному высказыванию квантовой теории (при этом для упрощения формул будем рассматривать величины с дискретными собственными значениями). Обычно его формулируют следующим образом: какова вероятность $W(F_n;\ G_m)$ того, что в некоторый определенный момент времени t_1 некая величина F принимает частное значение F_n, если до этого, в момент времени $t_0 = t_1 - \tau$, некоторая другая величина G имела значение G_m. Ответ гласит, что если S означает матрицу преобразования, переводящего представление, в котором матрица F (t_0) диагональна, в представление, в котором матрица G (t_1) приводится к диагональному виду, то искомая вероятность выражается формулой

$$W(F_n;\ G_m) = |\, S_{nm}\,|^2. \tag{11.17}$$

(Эта вероятность, следовательно, симметрична относительно величин F и G.) Это положение содержится в наших прежних утверждениях, если:

а) величины F и G обе или одна из них являются координатами или импульсами (быть может, для различных моментов времени, см. § 3—5 и 9) или б) одна или обе из величин F и G коммутируют с гамильтоновой функцией системы и, значит, не зависят от времени.

Если ни одна из этих двух возможностей не осуществляется, то с помощью искусственного приема, основанного на только что рассмотренном «внезапном» изменении функции Гамильтона, можно использовать еще одну возможность для измерения величин. Тогда равенство (11.17) будет справедливо также, если в) можно, изменяя некоторый параметр, например включая внешнее поле, соответствующие величины «внезапно» (в указанном ранее смысле) сделать постоянными во времени, т. е. изменить функцию Гамильтона таким образом, чтобы рассматриваемая величина коммутировала с ней («Stopannahme»). Действительно, в этом случае можно сначала сделать постоянной во времени в момент t_0 величину F и измерить ее, а затем, по истечении времени τ, отсчитываемого от конца измерения, сделать постоянной во времени величину G и измерить эту последнюю. Тогда из доказанного выше результата относительно внезапного изменения параметра и из выводов § 9 вытекает, что в этом случае равенство (11.17) действительно выполняется.

Следует, однако, подчеркнуть, что возможность внезапной фиксации некоторой величины осуществлена только в крайне ограниченном объеме. Например, «внезапно» выключить электрический заряд протона и тем самым внезапно сделать постоянным во времени импульс электрона в атоме водорода невозможно. Но в этом случае собственную функцию $\varphi_n(p)$ в пространстве импульсов можно определить с помощью измерения второго рода (непосредственное повторение которого дает уже другой результат) (возможность «а»). Однако в общем виде не доказано, что всякую величину можно измерить за сколь угодно короткое время, даже если допускаются изменения второго рода.

По этой причине мы, в отличие от догматического обоснования теории преобразований, предпочитаем не вводить в качестве аксиомы общее утверждение (11.17). В конце концов ведь каждое измерение, если только оно осуществимо, можно свести к измерению прибором пространственной координаты. Прибор измеряет величину F, если при разложении ψ-функции по нормированным ортогональным функциям u_n оператора $\hat{F}$, сопоставленного величине F, «стрелка» этого прибора с достоверностью «показывает» Q_1, или Q_2, ..., или Q_n, ..., если ψ-функция до измерения была равна соответственно u_1, или u_2, ..., или u_n, ... Тогда в общем случае мы должны считать, что вероятность показания стрелки Q_n, *по определению*, равна вероятности того, что величина F до измерения имела значение F_n. Тогда из физического смысла ψ-функции прибора и линейности всех операторов Гамильтона уже *следует*, что эта вероятность равна квадрату модуля соответствующего коэффициента c_n в разложении ψ-функции измеряемой системы (перед измерением) в ряд по функциям u_n $(c_n = \int u_n^* \psi_n dq)$. Пусть после этого над системой производится новое измерение другой величины G

с помощью новых приборов со своими «показаниями стрелок» Q_1, Q_2, ... Тогда вероятность того, что эта новая величина G имеет некоторое значение G_m, если величина F имела раньше с достоверностью значение F_n, *по определению*, тождественно совпадает с вероятностью того, что стрелка второго прибора показывает Q_m, если известно, что первый прибор, который в этом случае должен давать возможность однозначного вывода о состоянии после измерения (в случае измерения второго рода это совсем не совпадает с состоянием до измерения), с достоверностью показывал значение Q_n. Но последнее утверждение равносильно тому, что состояние измеряемой системы после первого измерения описывается собственной функцией u_n[73]. Если v_1, v_2, ..., v_m, ... — собственные функции величины G, то вероятность $W(F_1, G_m)$ действительно равна $|S_{nm}|^2$, где $S_{nm} = \int u_n v_m^* dq$.

Тем самым все суждения о любых величинах F, G сводятся, казалось бы, к соответствующим статистическим утверждениям о показаниях стрелок приборов, т. е. о вероятностях координат. *Но при этом мы оставляем открытым вопрос о том, существуют ли в действительности для любых величин F, G приборы с постулированными свойствами.* Это существенно зависит от того, какие функции Гамильтона действительно встречаются в природе, а об этом нерелятивистская волновая механика ничего сказать не может. Более того, ее понятия и ее формальный аппарат являются настолько общими, что эта теория останется непротиворечивой даже при наличии любых (эрмитовых) операторов Гамильтона.

§ 12. Предельный переход к классической механике. Связь со старой квантовой теорией

Уже в § 5 мы указали связь волновомеханического уравнения с классической механикой, а именно, что центр волнового пакета всегда движется так же, как материальная точка под действием силы, равной классической силе, усредненной по волновому пакету. Само по себе это еще не означает полного предельного перехода к классической механике, поскольку в пределах волнового пакета классическая сила может изменяться очень сильно и потому отличие значения классической силы в центре пакета от ее среднего значения может быть как угодно большим. И лишь в том случае, когда можно построить такие пакеты, внутри которых классическая сила изменяется мало и притом за время, в течение которого размеры пакета изменяются слабо, мы найдем, что система обладает свойствами, выведенными из траекторий классической механики. В случае стационарных состояний и периодических траекторий мы должны потребовать, чтобы это время составляло хотя бы несколько периодов обращения. При этом

---

[73] Следует образовать $\overline{\psi}(q,Q_n)/\left(\int|\overline{\psi}(q,Q_n)|^2 dQ\right)^{1/2}$, если $\overline{\psi}(q, Q_n)$ — функция всей системы после измерения. Действие прибора приводит к потере всякой памяти о прошлых состояниях системы, так как *фаза* коэффициентов c_n изменяется не контролируемым образом.

свойства стационарных состояний, содержащихся в волновом пакете, приближенно можно описывать с помощью представлений о траекториях, если эти состояния отличаются друг от друга сравнительно мало.

Предельный переход от волновой механики к классической формально аналогичен переходу от волновой оптики к геометрической (Гамильтон). Аналогия эта послужила даже отправной точкой для рассуждений де Бройля и Шредингера, приведших к построению волновой механики. Этот переход получается, если в общее уравнение

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$$

подставить ψ в виде

$$\psi=e^{\frac{i}{\hbar}S} \tag{12.1}$$

и затем разложить S в ряд по степеням $\hbar/i$ [74]:

$$S=S_0+\left(\frac{\hbar}{i}\right)S_1+\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2S_2+\ldots \tag{12.2}$$

Предположим, что оператор Гамильтона сначала в декартовых координатах имеет вид [см. (5.11), (5.12); выражение $\sum_a V^a(x^a)$ мы включаем здесь в $V(q_1,\ldots q_f)$]

$$\hat{H}=\sum_k\frac{1}{2m_k}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}+A_k\right)^2+V,$$

где $A_k=-\frac{e_k}{c}\Phi_k$; V — произвольная (вещественная) функция координат q. Тогда в соответствии с (12.1) имеем:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}+A_k\right)e^{\frac{i}{\hbar}S}=\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}+A_k\right)e^{\frac{i}{\hbar}S},$$

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}+A_k\right)^2e^{\frac{i}{\hbar}S}=\left[\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}+A_k\right)^2+\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial^2S}{\partial q_k^2}+\frac{\partial A_k}{\partial q_k}\right)\right]e^{\frac{i}{\hbar}S}.$$

Следовательно, после сокращения на множитель $e^{\frac{i}{\hbar}S}$ из волнового уравнения имеем

$$-\frac{\partial S}{\partial t}=\sum_n\frac{1}{2m_k}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}+A_k\right)^2+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial S}{\partial q_k}+A_k\right)\right]+V. \tag{12.3}$$

Вследствие разложения в ряд (12.2) отсюда, наконец, получается система последовательных уравнений

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t}=\sum_k\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right)^2+V=H\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k},\ q_k\right), \tag{12.4$_0$}$$

[74] Эта подстановка впервые была предложена в статьях: *G. Wentzel.* Z. Phys., 1926, 38, 518; *L. Brillouin.* C. r. Acad. sci. Paris, 1926, 183, 24.

т. е. в функции Гамильтона все p_k просто заменяются на $\partial S_0/\partial q_k$; далее

$$-\frac{\partial S_1}{\partial t}=\sum_k\frac{1}{2m_k}\left[2\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right)\frac{\partial S_1}{\partial q_k}+\frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right)\right], \qquad (12.4_1)$$

. . . .

Вместо (12.4_1) можно также написать

$$-\frac{\partial}{\partial t}e^{2S_1}=\sum_k\frac{\partial}{\partial q_k}\left[\frac{1}{2m_k}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right)e^{2S_1}\right]. \qquad (12.5)$$

Уравнения (12.4_0) и (12.5) имеют простой физический смысл. Первое из них — известное в классической механике дифференциальное уравнение в частных производных Гамильтона — Якоби. При этом следует заметить, что в областях, достижимых для данного семейства траекторий, решения этого уравнения вещественны. Тогда в соответствии с (12.4_1) S_1 в этих областях также является вещественной функцией. Если предположить, что S_0 и S_1 — вещественные функции, то уравнение (12.5) тождественно совпадает с *уравнением непрерывности* (в пренебрежении S_2, S_3, ...). В самом деле,

$$\rho=\psi^*\psi=e^{2S_1},$$

$$i_k=\frac{1}{2m_k}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial q_k}+A_k\psi\right)+\psi\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial q_k}+A_k\psi^*\right)\right]=$$
$$=\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right)e^{2S_1}.$$

Тогда вследствие

$$\dot{q}_k=\frac{\partial H}{\partial p_k}=\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_k}+A_k\right) \qquad (12.6)$$

имеем

$$i_k=\rho\dot{q}_k, \qquad (12.7)$$

и уравнение (12.5) принимает форму уравнения непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_k\frac{\partial}{\partial q_k}(\rho\dot{q}_k)=0. \qquad (12.8)$$

Проведем в соответствии с (12.6) механическую траекторию через точки q-пространства, в которых функция S_0 вещественна. [Если в решении S_0 уравнения (12.4_0) не содержится никакого другого параметра, существует одна механическая траектория; в общем же случае каждому набору заданных числовых значений для параметров α_1, α_2, ... в S_0 соответствует определенная механическая траектория.]

Тогда в соответствии с уравнением (12.8) плотность вдоль этой траектории остается постоянной во времени. *Следовательно, в рассматриваемом приближении волновые пакеты обладают точно такими же свойствами, как совокупность материальных точек, движущихся по классическим траекториям.* Тот факт, что эти траектории удовлетворяют также второй по-

ловине классических уравнений движения

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$

есть, как известно из теории Гамильтона — Якоби, простое следствие уравнений (12.4_0) и (12.6).

Что касается области применимости рассматриваемого приближения, то согласно (12.3) они определяются требованием, чтобы член с множителем $\hbar/i$ в (12.3) был мал по сравнению с первым членом. Следовательно, если ввести сокращенное обозначение

$$\pi_k = \frac{\partial S}{\partial q_k} + A_k = p_k + A_k = m\dot{q}_k, \tag{12.9}$$

то должно быть

$$\hbar \sum_k \frac{\partial \pi_k}{\partial q_k} \ll \sum_k \pi_k^2. \tag{12.10}$$

Для одной изолированной частицы в отсутствие магнитного поля имеем

$$\pi_k = p_k = \frac{\hbar}{\lambda} n_k,$$

где n_k — составляющие единичного вектора в направлении движения. Тогда неравенство (12.10) принимает для этого случая вид

$$\lambda^2 \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{n_k}{\lambda}\right) \ll 1,$$

или

$$\sum_k \left(\lambda \frac{\partial n_k}{\partial q_k} - n_k \frac{\partial \lambda}{\partial q_k}\right) \ll 1. \tag{12.10$'$}$$

Для одномерной задачи, когда $n_k = \pm 1$, это неравенство будет еще проще

$$\left|\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right| \ll 1. \tag{12.10$''$}$$

Неравенство (12.10) в общем случае не выполняется для точек возврата, где одна из величин π_k, а значит и $\dot{q}_k$, обращается в нуль, так как $\partial \pi_k/\partial q_k$ может при этом обратиться в бесконечность; в частности, это всегда справедливо для одномерной задачи. Таким образом, вблизи точек возврата классическая механика становится неприменимой, и свойства решения в окрестности этих критических точек нуждаются в особом исследовании, к которому мы сейчас и приступим. Уравнения (12.4) и соответственно (12.5) можно применять также в недоступной для классической механики области, в которой функция S_0 становится мнимой, поскольку при выводе этих уравнений не делалось предположений, что все функции должны быть вещественными.

Для стационарного решения

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} u$$

следует положить

$$S = -Et + \bar{S}, \qquad u = e^{\frac{i}{\hbar}\bar{S}},$$

где $\bar{S}$ и u теперь уже не зависят от времени. Полагая

$$\bar{S} = \bar{S}_0 + \frac{\hbar}{i}\bar{S}_1 + \ldots, \tag{12.11}$$

из уравнений (12.4) и (12.5) затем получаем:

$$\sum_k \frac{1}{2m_k}\left(\frac{\partial \bar{S}_0}{\partial q_k} + A_k\right)^2 + V = H\left(\frac{\partial \bar{S}_0}{\partial q_k}, q_k\right) = E, \tag{12.12$_0$}$$

$$0 = \sum_k \frac{1}{2m_k}\left[2\left(\frac{\partial \bar{S}_0}{\partial q_k} + A_k\right)\frac{\partial \bar{S}_1}{\partial q_k} + \frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial \bar{S}_0}{\partial q_k} + A_k\right)\right], \tag{12.12$_1$}$$

$$0 = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left[\frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial \bar{S}_0}{\partial q_k} + A_k\right)e^{2\bar{S}_1}\right]. \tag{12.13}$$

Предыдущие рассуждения легко обобщить на случай криволинейных координат. Пусть линейный элемент выражается формулой

$$ds^2 = \sum_\varkappa \sum_\lambda g_{\varkappa\lambda}\, dq_\varkappa\, dq_\lambda,$$

$g^{\varkappa\lambda}$ — матрица, обратная $g_{\varkappa\lambda}$ ($g_{\varkappa\alpha}g^{\lambda\alpha} = \delta_\varkappa^\lambda$), D — корень квадратный из определителя $g = |g_{\varkappa\lambda}|$. Тогда волновое уравнение в соответствии с (5.40) будет иметь вид

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2D}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\varkappa} + A_\varkappa\right)Dg^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right)\psi + V\psi.$$

При этом мы подразумеваем, что множители $m_\varkappa$ включены в величины $g_{\varkappa\lambda}$ и что здесь и в дальнейшем по каждому дважды встречающемуся индексу производится суммирование. Тогда подстановка (12.1) дает вместо (12.3) уравнение

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2}g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S}{\partial q_\varkappa} + A_\varkappa\right)\left(\frac{\partial S}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right) + \frac{1}{2}\frac{1}{D}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_\varkappa}Dg^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right) + V. \tag{12.3*}$$

Подставляя разложение (12.2) и учитывая равенство $g^{\varkappa\lambda} = g^{\lambda\varkappa}$, находим

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2}g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\varkappa} + A_\varkappa\right)\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right) + V = H\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\varkappa}, q_\varkappa\right), \tag{12.4$_0^*$}$$

$$-\frac{\partial S_1}{\partial t} = g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\varkappa} + A_\varkappa\right)\frac{\partial S_1}{\partial q_\lambda} + \frac{1}{2}\frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial q_\varkappa}Dg^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right) \tag{12.4$_1^*$}$$

или

$$-\frac{\partial}{\partial t}e^{2S_1} = \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial q_\varkappa}\left[Dg^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right)e^{2S_1}\right]. \tag{12.5*}$$

Для величин

$$\rho = D\psi\psi^*, \qquad i^\varkappa = Dg^{\varkappa\lambda}\left[\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\psi\right) + \psi\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi^*}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\psi^*\right)\right]$$

из волнового уравнения в общем виде получается уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_\varkappa} i^\varkappa = 0;$$

для вещественных S_0 и S_1 в рассматриваемом приближении снова находим:

$$\rho = e^{2S_1},$$

$$\dot{q}^\varkappa = \frac{\partial H}{\partial p_\varkappa} = g^{\varkappa\lambda}\left(\frac{\partial S_0}{\partial q_\lambda} + A_\lambda\right), \tag{12.6*}$$

$$i^\varkappa = \rho\dot{q}^\varkappa. \tag{12.7*}$$

Отсюда можно вывести в точности такие же следствия, как прежде, в случае декартовых координат.

Введение криволинейных координат имеет важное значение потому, что при соответствующем выборе их для конкретной функции Гамильтона иногда становится возможным разделение переменных. В этом случае стационарное решение u принимает вид произведения функций различных переменных

$$u = u_1(q_1)\ldots u_f(q_f)$$

и соответственно $\bar{S}$ переходит в сумму

$$\bar{S} = \bar{S}_1(q_1) + \ldots + \bar{S}_f(q_f).$$

Каждая из этих функций $\bar{S}_\varkappa(q_\varkappa)$ удовлетворяет тогда дифференциальному уравнению второго порядка относительно своей переменной, но содержащему в качестве параметров наряду с постоянной, соответствующей энергии, еще $f - 1$ других постоянных $\alpha_2, \ldots, \alpha_f$. Все что говорится далее о системах с одной степенью свободы, при соответствующих изменениях справедливо также и для изменения каждой отделенной координаты q_k и для соответствующей собственной функции $u_\varkappa(q_\varkappa)$ системы с разделяющимися переменными. В частности, это верно для радиального движения материальной точки в поле центральных сил.

Рассмотрим теперь более подробно *одномерный* случай. Векторный потенциал здесь следует приравнять нулю, так как в одномерном случае магнитного поля он существовать не может. Мы будем искать стационарное решение и для простоты будем писать теперь S вместо $\bar{S}_0$ и a вместо $e^{2\bar{S}_1}$, так что в рассматриваемом приближении

$$u = ae^{\frac{i}{\hbar}S}.$$

Тогда уравнения (12.12_0) и (12.13) принимают вид:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 + V(x) = E, \tag{12.14}$$

$$0 = \frac{d}{dx}\left(a^2\frac{dS}{dx}\right). \tag{12.15}$$

Следовательно, полагая

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} = \pm \frac{dS}{dx}, \tag{12.16}$$

получаем

$$S = \pm \int^{x} p(x)\, dx.$$

При этом мы еще можем выбирать подходящим образом нижний предел интеграла, а двум знакам перед интегралом соответствуют два разных частных решения уравнения (12.14). Отсюда следует, что

$$a^2 \frac{dS}{dx} = \text{const} = c^2,$$

$$a = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} = \frac{C}{\sqrt[4]{2m(E - V(x))}}. \tag{12.17}$$

Таким образом, общее решение уравнений (12.14) и (12.15) имеет вид

$$u = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[+\frac{i}{\hbar}\int_{a_1}^{x} p(x)\, dx\right] + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{a_2}^{x} p(x)\, dx\right]. \tag{12.18}$$

Это решение неприменимо вблизи точек, в которых $p(x)$ *обращается в нуль*. Решение вида (12.18) существует также в областях, где разность $E - V(x)$ отрицательна, а импульс $p(x)$, следовательно, становится чисто мнимым, так что для траекторий классической механики эти области недоступны. Запишем это решение для ясности в форме

$$u = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{a_1}^{x} |p(x)|\, dx\right] + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[+\frac{1}{\hbar}\int_{a_2}^{x} |p(x)|\, dx\right]. \tag{12.18'}$$

Однако рассмотрение одних только уравнений геометрической оптики (классической механики) (12.14) и (12.15) еще не позволяет составить из частных решений (12.18) и (12.18′) правильное решение для критических точек — точек возврата, где $p(x) = 0$. Так как слова «правильное» решение здесь следует понимать в том смысле, что эти *различные* частные решения двух уравнений (12.14) должны аппроксимировать *одно и то же* частное решение $u(x)$ точного волнового уравнения

$$\hbar^2 \frac{d^2u}{dx^2} + p^2(x)\, u = 0$$

в двух различных областях, где $p^2(x) > 0$ и $p^2(x) < 0$, то приходится использовать, по крайней мере вблизи точек возврата, строгое волновое уравнение.

Поднятый здесь далеко не простой математический вопрос был подробно изучен Крамерсом и его учениками [75]. Они получили следующий резуль-

[75] *H. A. Kramers*. Z. Phys., 1926, 39, 828; *A. Zwaan*. Dissert. Utrecht, 1929, в частности гл. III, § 2; *K. F. Niessen*. Ann. Phys., 1928, 85, 497; *H. A. Kramers, G. P. Ittmann*. Z. Phys., 1929, 58, 217, в особенности стр. 221 и 222.

тат. Предположим, что потенциальная функция $V(x)$ в точке возврата непрерывна (это позволяет пользоваться при доказательстве комплексной плоскостью). Далее, допустим, что справа от точки возврата $x = a$, т. е. для $x > a$ $p^2(x) > 0$, а для $x < a$, напротив, $p^2(x) < 0$. Тогда, по Крамерсу, «правильным» будет решение:

$$
\begin{aligned}
u(x) &= \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x)|\,dx\right] \quad \text{при} \quad x < a, \\
u(x) &= \frac{C}{\sqrt{p(x)}}\, 2\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right] \quad \text{при} \quad x > a.
\end{aligned} \tag{12.19}
$$

В более общем случае этому соответствует

$$
\begin{aligned}
u(x) &= \frac{C}{i\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[+\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x)|\,dx\right] + \frac{1}{2}\frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p(x)|\,dx\right] \\
&\qquad \text{при} \quad x < a, \\
u(x) &= \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp\left\{i\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right]\right\} \quad \text{при} \quad x > a.
\end{aligned} \tag{12.20}
$$

Выделяя в обоих выражениях (12.20) вещественную часть, что всегда возможно, снова получаем формулы (2.19). Образуя мнимую часть, мы также приходим к правильным результатам. Второй член в первом из выражений (12.20) по сравнению с первым настолько мал, что лежит за пределами точности самого асимптотического решения, и для многих целей им можно пренебречь. Однако во всех вопросах, когда существенную роль играет не только модуль, но и фаза $u(x)$, этот член необходимо сохранять; в частности, благодаря этому ток, образованный для $x < a$, становится равным току для $x > a$, как требуется уравнением непрерывности.

Вблизи второй точки возврата $b > a$, когда разрешенная область расположена слева, справедливы формулы, аналогичные (12.19):

$$
\begin{aligned}
u(x) &= \frac{C'}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p(x)|\,dx\right] \quad \text{при} \quad x > b, \\
u(x) &= \frac{C'}{\sqrt{p(x)}}\, 2\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right] \quad \text{при} \quad x < b.
\end{aligned} \tag{12.20'}
$$

Теперь мы можем сформулировать квантовые условия для случая, когда область, где $p^2(x) > 0$, при заданном значении энергии E состоит из одного непрерывного интервала $a < x < b$. *Такое предположение мы вводим специально.* Тогда для того чтобы функция $u(x)$ оставалась ограниченной как при $x = -\infty$, так и при $x = +\infty$, в *обеих* областях $x < a$ и

$x > b$ мы должны отбросить экспоненциально возрастающие частные решения, сохранив там только спадающие (притом очень круто) частные решения. Для этого, согласно (12.20) и (12.20′), необходимо, чтобы для всех x в интервале $a < x < b$ соблюдалось условие

$$C \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right] = C' \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^b p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right].$$

Это возможно только тогда, когда (постоянная) сумма обеих фаз будет целой кратной π:

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)\,dx - \frac{\pi}{2} = n\pi,$$

или же, если ввести обозначение

$$J = 2\int_a^b p(x)\,dx = \oint p(x)\,dx, \tag{12.21}$$

то

$$\frac{1}{\hbar}J = \left(n + \frac{1}{2}\right)2\pi, \qquad J = \left(n + \frac{1}{2}\right)h. \tag{12.22}$$

Кроме того,

$$C' = (-1)^n C.$$

Это равносильно тому, что *n означает число узлов собственной функции*; действительно, когда x изменяется от a до b, фаза

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}$$

возрастает от $-\pi/4$ до $(n + {}^1/_2)\pi - \pi/4$ и, таким образом, косинус при этом n раз проходит через нуль.

Результат (12.22) ведет к правилу квантования старой квантовой теории, но с «полуцелым квантованием». Это значит, что фазовый интеграл старой квантовой теории должен быть полуцелым кратным постоянной h. Следовательно, оказывается, что такое правило дает лучшее приближение к волновой механике, чем правило целочисленного квантования. Из сказанного ранее вытекает также, что это справедливо и для систем с несколькими степенями свободы, если они допускают разделение переменных. При этом, однако, особо предполагается, что соответствующие степени свободы имеют *осцилляторный характер*, т. е. что для каждого значения некоторой координаты q в заданном интервале существуют два противоположных по знаку значения скорости частицы $\dot{q}$, так что каждая точка в течение периода проходится дважды, тогда как через точки вне рассматриваемого интервала не может проходить ни одной механической траектории с теми же значениями постоянных интегрирования. Осцилляторные степени свободы противоположны *ротационному типу* степеней свободы,

примером которого может служить циклическая угловая координата (прецессионное движение вокруг неподвижной в пространстве оси). Мы увидим, что в этом случае (пока рассматривается орбитальное движение частицы, но не ее спин) волновая механика приводит к целочисленному квантованию.

Если имеется больше чем один интервал, доступный для классических траекторий с одной и той же энергией, то, согласно волновой механике, возникают своеобразные явления, обусловленные тем, что в соответствии с (12.20) волновая функция в классически недостижимой области не равна нулю точно, а всего лишь мала. В то время как, согласно классической механике, «потенциальный барьер» конечной высоты полностью разделяет две области для частицы с определенной полной энергией, волновая функция может «просачиваться» из одной области в другую, и стационарное решение будет даже иметь в обеих областях примерно одинаковую плотность [76]. Это обстоятельство имеет фундаментальное значение для многочисленных приложений квантовой теории [77]. Мы еще вернемся к этому вопросу в разд. Б, § 24 в связи с релятивистской квантовой теорией.

Что касается условия (12.10″), то вдали от точек возврата оно выполняется тем лучше, чем больше квантовое число n. Теперь мы можем нормировать наши собственные функции, причем надо учесть, что фаза

$$\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}$$

для больших квантовых чисел быстро осциллирует, вследствие чего интегралами, содержащими быстро осциллирующую фазу, можно пренебречь по сравнению с такими интегралами, в которых фаза колеблется медленно или же совсем не осциллирует. В этом приближении собственные функции также ортогональны. Для нормировки мы получаем условие

$$4C^2\int_a^b \frac{dx}{p(x)}\cos^2\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right] = 1,$$

или

$$2C^2\int_a^b \frac{dx}{p(x)} = 2C^2\int_a^b \frac{dx}{m\dot{x}} = \frac{C^2}{m\omega} = 1,$$

причем [с учетом определения (12.21) фазового интеграла J] период классического движения выражается формулой

$$\frac{1}{\omega} = 2\int_a^b \frac{dx}{\dot{x}} = 2m\int_a^b \frac{dx}{\sqrt{2m\,(E - V(x))}} = \frac{\partial J}{\partial E}. \qquad (12.23)$$

---

[76] Между тем прямое обнаружение частицы *на* потенциальном барьере посредством измерения координаты всегда связано с такой неопределенностью энергии, сообщаемой частице, что *после* такого добавления энергии частица смогла бы попасть на вершину потенциального барьера и с точки зрения классической механики.

[77] См. по этому вопросу особенно *E. Schrödinger*. Berlin. Ber., 1929, S. 668.

Таким образом, нормированные собственные функции имеют вид

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega_n}{p_n(x)}}\, 2\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_n}^{x} p_n(x)\,dx - \frac{\pi}{4}\right]. \tag{12.24}$$

Построим теперь матрицу x_{nm}:

$$x_{nm} = \int x u_n u_m\,dx = \int x\sqrt{\frac{m\omega_n}{p_n(x)}}\sqrt{\frac{m\omega_m}{p_m(x)}}\, 2\left\{\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_n}^{x} p_n(x)\,dx - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_m}^{x} p_m(x)\,dx\right] + \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_n}^{x} p_n(x)\,dx + \frac{1}{\hbar}\int\limits_{a_m}^{x} p_m(x)\,dx - \frac{\pi}{2}\right]\right\} dx.$$

Поскольку второй член, содержащий сумму фаз, осциллирует намного быстрее первого, содержащего разность фаз, мы можем пренебречь им по сравнению с первым членом. Кроме того, все величины изменяются с квантовым числом сравнительно медленно, так что все разности типа $F_n - F_m$ можно представить с помощью производных в виде $\frac{\partial F}{\partial J}(n-m)h$, причем J означает снова фазовый интеграл, определяемый формулой (12.21). Дифференцирование интеграла $\int\limits_a^x p(x)\,dx$ по нижнему пределу дает нуль, так как подынтегральное выражение там равно нулю. Как показал Дебай [78], этим способом после подстановки

$$\tau = n - m \tag{12.25}$$

получается

$$x_{nm} = 2\int\limits_a^b x\frac{m\omega}{p(x)}\cos\left(2\pi\tau\int\limits_a^x \frac{\partial p}{\partial J}\,dx\right)dx.$$

Поскольку

$$\frac{\partial p}{\partial J} = \frac{\partial p}{\partial E}\Big/\frac{\partial J}{\partial E} = \omega\frac{m}{p(x)} = \frac{\omega}{\dot{x}}$$

и, значит,

$$\int\limits_a^x \frac{\partial p}{\partial J}\,dx = \omega t,$$

имеем

$$x_{nm} = 2\int\limits_0^{1/2\omega} x(t)\cos(2\pi\tau\omega t)\,dt = \omega\int\limits_0^{1/\omega} x(t)\cos(2\pi\tau\omega t)\,dt.$$

---

[78] *P. Debye.* Phys. Z., 1926, 28, 170.

Разлагая классическое движение в ряд Фурье и учитывая, что $x = a$ при $t = 0$, находим:

$$x = \sum_{\tau=0}^{\infty} a_\tau \cos 2\pi\tau\omega t,$$

$$a_\tau = 2\omega \int_0^{1/\omega} x(t) \cos(2\pi\omega\tau t)\, dt.$$

Таким образом, в пределе больших квантовых чисел мы получаем, наконец, соотношение

$$x_{n,\,m} = \frac{1}{2} a_\tau = \frac{1}{2} a_{n-m}. \tag{12.26}$$

Множитель $^1/_2$ правилен, поскольку сумма

$$x_{n,\,n+\tau} \exp(2\pi i \nu_{n,\,n+\tau} t) + x_{n,\,n-\tau} \exp(2\pi i \nu_{n,\,n-\tau} t)$$

переходит в точности в выражение

$$a_\tau \cos 2\pi\tau\omega t.$$

Таким же образом вместо матрицы координат можно вычислить матрицу импульсов. Эти результаты вместе с тем устанавливают также связь с первоначальной формой принципа соответствия Бора.

Образуя суперпозицию нескольких волновых функций в области больших квантовых чисел, можно легко построить волновой пакет, совершающий периодическое движение вблизи классической траектории. Этот пакет изображает такое состояние, в котором приближенно существует траектория частицы [79]. Если пакет охватывает состояния от $n - k$ до $n + k$, то время t, за которое пакет проходит мимо некоторого места, имеет неточность Δt, определяемую выражением

$$\omega \Delta t \sim \frac{1}{k},$$

а так как

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial J} \Delta J = \omega k h,$$

то отсюда получается

$$\Delta E \Delta t \sim h. \tag{12.27}$$

С другой стороны, вводя в качестве угловой переменной $\omega t + \delta_0 = w$, находим

$$\Delta J \Delta w \sim h. \tag{12.27'}$$

Здесь мы предположили, что волновой пакет охватывает большее число состояний, так как иначе фаза w совсем потеряет смысл. Следует еще упо-

[79] *P. Debye*. Phys. Z., 1927, 28, 170; *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1927, **A117**, 258, в особенности § 8.

мянуть, что для систем рассмотренного типа можно определить в качестве оператора (функции p и q) если не w, то хотя бы e^{iw}, а также[80] J. При этом оператор $\hat{J}$ эрмитов, а $e^{i\hat{w}}$ — унитарный оператор. Оба оператора удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\hat{J}e^{i\hat{w}} - e^{i\hat{w}}\hat{J} = e^{i\hat{w}}h \quad \text{или} \quad \hat{J}e^{i\hat{w}} = e^{-i\hat{w}}(\hat{J} + h). \qquad (12.28а)$$

Отсюда, умножая на $e^{-i\hat{w}}$ слева и справа, получаем

$$e^{-i\hat{w}}\hat{J} - \hat{J}e^{-i\hat{w}} = e^{-i\hat{w}}h \quad \text{или} \quad \hat{J}e^{-i\hat{w}} = e^{-i\hat{w}}(\hat{J} - h). \qquad (12.28б)$$

Для приложений эти операторы нам, однако, не потребуются.

Существенно, что знание фазы частицы и знание стационарного состояния взаимно исключают друг друга. Фазы частицы (траектории) в одном-единственном стационарном состоянии не существует, так как всякая попытка определить эту фазу переводит систему в другое стационарное состояние. То обстоятельство, что временно́й ход плотности группы волн из нескольких стационарных состояний можно уподобить классической траектории в предельном случае больших квантовых чисел, следует уже из того, что в силу соотношения неопределенности волновой пакет занимает в фазовом пространстве площадь не меньше h, в то время как классическая траектория с энергией n-го состояния E_n охватывает в фазовом пространстве площадь nh. Только если n — большое число, эта площадь велика по сравнению с h, и, следовательно, только в этом случае действительно может существовать пакет плотности, движущийся по классическому пути.

Мы должны еще разобрать, как ведет себя пакет рассмотренного типа за более длительные промежутки времени. При этом существенно, что входящие в выражение для плотности пакета частоты

$$\frac{E_{n+\tau} - E_{n+\sigma}}{h},$$

где $-k \leqslant \tau \leqslant +k$, $-k \leqslant \sigma \leqslant +k$, в общем случае не являются *точно* целыми кратными основной частоте $(\tau - \sigma)\omega$, как это было бы для классической периодической траектории, поскольку классическая частота ω вообще зависит от величины фазового интеграла. Мы можем приближенно положить:

$$\frac{1}{h}(E_{n+\tau} - E_n) = \tau\omega + \frac{1}{2}h\frac{\partial\omega}{\partial J}\tau^2,$$

$$\frac{1}{h}(E_{n+\tau} - E_{n+\sigma}) = (\tau - \sigma)\omega + \frac{1}{2}h\frac{\partial\omega}{\partial J}(\tau^2 - \sigma^2).$$

Как показал Дарвин, из этого следует, что к неопределенности $1/k$ фазы присоединяется еще новая неопределенность $kh\frac{\partial\omega}{\partial J}t$. Таким образом, за

[80] *P. A. M. Dirac*. Proc. Roy. Soc. London, 1926, **A111**, 279.

время

$$\Delta t \sim \frac{\omega}{kh\frac{\partial\omega}{\partial J}} \qquad (12.29)$$

пакет размазывается по всей орбите и фаза полностью утрачивается. Число оборотов N, после которого это происходит, определяется формулой

$$N = \omega\Delta t \sim \frac{\omega}{kh\frac{\partial\omega}{\partial J}}\,. \qquad (12.29')$$

Только для особых систем, где частота ω строго не зависит от начальных условий, например для гармонического осциллятора или для движения электрона в плоскости под действием перпендикулярного ей постоянного магнитного поля, волновой пакет может существовать длительно. Строгие решения для групп волн с этими свойствами для первого случая указал Шредингер [81], для второго — Кеннард [82] и Дарвин [83].

В заключение нужно еще отметить и то, что старая квантовая теория вообще могла делать определенные высказывания о стационарных состояниях только в частном случае многократно периодических систем, тогда как задача о собственных значениях в волновой механике имеет решение всегда. Как мы видели, и в этом общем случае всегда можно построить волновые пакеты, движущиеся по траекториям классической механики. Но с течением времени всегда будет происходить диффузия (расплывание) волновых пакетов; поэтому то обстоятельство, что плотность такого пакета содержит лишь дискретные частоты, непосредственно не связана с простой периодичностью траекторий классической механики за большие промежутки времени. Как известно, свойства периодичности за длительное время, например в задаче трех тел, очень сложны, и большой успех волновой механики состоит в доказательстве того, что для приложений к атомным системам эти свойства не имеют никакого значения.

§ 13. Функция Гамильтона, допускающая группу преобразований. Момент импульса и спин [84]

Если оператор Гамильтона инвариантен относительно некоторой группы преобразований переменных, то, применяя к решению волнового урав-

---

[81] *E. Schrödinger*. Naturwissenschaften, 1926, 14, 664.
[82] *E. H. Kennard*. Z. Phys., 1927, 44, 326.
[83] См. прим. 79.
[84] Связи волновой механики и теории групп посвящены обстоятельные руководства: *H. Weyl*. Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 Aufl., Anhang 1. Leipzig, 1931; *E. Wigner*. Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atome. Berlin, 1931. (Русск. перев.: *Е. Вигнер*. Теория групп и ее приложения в квантовой механике. М., 1960.— *Ред.*); *B. L. van der Waerden*. Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. Berlin, 1932. (Русск. перев.: *Ван-дер-Варден*. Метод теории групп в квантовой механике. Харьков, 1938.— *Ред.*); *W. Pau-*

нения $u_n(q)$ преобразования этой группы, можно получить из $u_n(q)$ новые решения. Пусть $\hat{T}$ — преобразование группы, H — оператор Гамильтона, f — произвольная функция, $u(q)$ — решение уравнения

$$\hat{H}u(q) = Eu(q).$$

Тогда из равенства

$$\hat{T}(\hat{H}f) = \hat{H}(\hat{T}f),$$

справедливого для всех f, следует, что функция

$$v(q) = \hat{T}u(q)$$

также удовлетворяет уравнению

$$\hat{H}v(q) = Ev(q).$$

Если рассматриваемому значению энергии соответствует лишь конечное число, например h, собственных функций (h-кратное вырождение), то в h-мерном векторном пространстве, принадлежащем собственному значению E, существует базис $u_1, u_2, \ldots, u_n$, так что каждое решение $v(q)$ уравнения

$$\hat{H}v = Ev$$

можно представить в виде

$$v = \sum c_k u_k.$$

Преобразования $\hat{T}$ рассматриваемой группы, примененные к $u_1, \ldots, u_n$, преобразуют это векторное пространство *линейно* таким образом, что последовательности двух различных преобразований $\hat{T}$ соответствует последовательность сопоставленных им линейных отображений. При этом для сохранения согласия с законом умножения матриц целесообразно ввести следующее определение. Применяя к независимым переменным q функции $u(q)$ преобразование $\hat{T}$, определяемое переходом к новым переменным $q'_\rho = f_\rho(q_1, \ldots q_f)$, мы сопоставляем этому преобразованию переменных q оператор $\hat{T}$, переводящий функцию $u(q_1 \ldots q_f)$ в $u'(q_1 \ldots q_f)$:

$$\hat{T}u \equiv u',$$

причем $u'(q'_1 \ldots q'_f) = u(q_1 \ldots q_f)$ и, значит,

$$u'(\hat{T}q) = u(q),$$

или

$$u'(q) = u(\hat{T}^{-1}q).$$

Только при таком определении порядок следования сомножителей — сначала $\hat{T}_2$, затем $\hat{T}_1$ — в произведении двух операторов соответствует *такой же* последовательности преобразований переменной q. Действитель-

---

li. Continuous groups in quantum mechanics. Mimeographed Lectures. CERN-publications, 1956. Мы даем здесь лишь очень краткий обзор этого вопроса, отсылая за всеми доказательствами и деталями к этим учебникам.

но, имеем

$$\hat{T}_2 u(q) = u'(q) = u(\hat{T}_2^{-1} q),$$

и, заменяя здесь q на $\hat{T}_1^{-1} q$, получаем правильный результат

$$(\hat{T}_1 \hat{T}_2) u = u'(\hat{T}_1^{-1} q) = u(T_2^{-1} T_1^{-1} q) = u((\hat{T}_1 \hat{T}_2)^{-1} q).$$

В матричной записи, таким образом, следует положить

$$(\hat{T} u_l) = \sum_{k=1}^{h} u_k c_{kl}. \tag{13.1}$$

Действительно, тогда справедливо равенство

$$c_{kl}(\hat{T}_1 \hat{T}_2) = \sum_m c_{km}(\hat{T}_1) c_{ml}(\hat{T}_2), \tag{13.2}$$

или в матричной форме

$$\hat{c}(\hat{T}_1 \hat{T}_2) = \hat{c}(\hat{T}_1) \hat{c}(\hat{T}_2). \tag{13.2'}$$

В этом случае мы говорим, что соответствующие линейные отображения образуют *представление* группы. *Различным* преобразованиям группы в представлении могут, конечно, соответствовать одни и те же линейные отображения. Если детерминант новых переменных $q'_\rho = f_\rho(q_1 \dots q_f)$, определяемых преобразованием $\hat{T}$, по отношению к старым переменным q_ρ равен единице и если, кроме того, переменные q'_ρ вместе с q_ρ вещественны, то из равенства

$$v(q_1 \dots q_f) = \hat{T} v(f_1(q), f_2(q) \dots f_f(q))$$

следует, что

$$\int v_k^* v_l \, dq \equiv \int (\hat{T} v_k)^* (\hat{T} v_l) \, dq.$$

В этом случае матрицы $\hat{c}(\hat{T})$ *унитарны* для всех $\hat{T}$ и представление тоже называется унитарным. Нормированная ортогональная система тогда преобразуется снова в нормированную ортогональную систему.

Существенное значение имеет понятие *приводимости* представления. Представление называется *приводимым*, если существует инвариантное подпространство меньшего числа измерений, чем первоначальное пространство представления. Это значит, что при соответствующем выборе базиса линейно-независимые функции $u_1, \dots, u_g$ $(g < h)$, составляющие лишь часть полного базиса $u_1, \dots, u_n$, преобразуются только друг через друга. Полная матрица $\hat{c}(\hat{T})$ при таком выборе базиса принимает тогда вид

$$\hat{c} = \begin{pmatrix} \hat{a} & \hat{r} \\ 0 & \hat{b} \end{pmatrix}, \tag{13.3}$$

причем $\hat{a}$ имеет размерность g, а $\hat{b}$ — размерность $h - g$. Если таких инвариантных подпространств не существует, то представление называется *неприводимым*. Изменение базиса означает преобразование матрицы представления $\hat{c}' = \hat{S}\hat{c}\hat{S}^{-1}$, и два представления, различающиеся только этим преобразованием, называются эквивалентными. Если $\hat{c}$ — унитарная матрица, то уже из вида матрицы (13.3) следует, что, изменяя базис, можно даже обратить $\hat{r}$ в нуль, т. е. что представление $\hat{c}$ *распадается*. Для конечной группы можно доказать, что каждое представление эквивалентно унитарному представлению и что каждое приводимое представление поэтому распадается. В случае непрерывных групп это верно не всегда, а только для определенного класса этих групп, а именно для так называемых полупростых групп. К этому классу принадлежит группа вращений, а также группа всех линейных преобразований с детерминантом, равным единице, причем последнее ограничение существенно. Поскольку в квантовой механике мы имеем дело только с унитарными представлениями, мы не будем касаться усложнений, возникающих в общем случае.

Итак, всякое представление (D) группы разлагается на неприводимые представления по формуле

$$(D) = (D_1) + (D_2) + \ldots,$$

причем можно показать, что такое разложение однозначно. Если данное собственное значение энергии E вырождено, причем степень вырождения соответствует размерности неприводимого представления, то вырождение это не может быть снято никаким непрерывным изменением оператора Гамильтона при условии, что этот оператор инвариантен по отношению к рассматриваемой группе (в отличие от случайного вырождения, которое соответствует неприводимому представлению более высокой размерности). Однако если изменить оператор Гамильтона так, чтобы он стал инвариантным по отношению лишь к некоторой подгруппе первоначальной группы, то относительно этой меньшей группы представления в общем случае будут приводимыми. Изменение выбора базиса с целью расщепить представление, называемое также приведением первоначального представления по отношению к подгруппе, соответствует (в общем случае) расщеплению первоначального значения энергии E на различающиеся уровни, если только мы вводим функцию возмущения, инвариантную относительно подгруппы.

Из двух представлений (D_1) и (D_2) с размерностями h_1 и h_2 можно построить их произведение — представление $(D_1 \times D_2)$ с размерностью $h_1 h_2$ следующим образом. Из базиса u_k $(k = 1, 2, \ldots, h_1)$ представления (D_1) и базиса v_l $(l = 1, 2, \ldots, h_2)$ представления (D_2) мы образуем $h_1 h_2$ произведений $u_k v_l$. Если функции u_k претерпевают линейное отображение $D_1(T)$, а функции v_l — линейное отображение $D_2(T)$, то произведения $u_k v_l$ также испытывают линейное отображение, которое определяется как произведение $(D_1 \times D_2)$. В частности, может быть, $(D_1) = (D_2)$. Конечно, $(D_1 \times D_2)$ в общем случае — приводимое представление, даже если представ-

ления (D_1) и (D_2) были неприводимыми. Следовательно, изменяя выбор базиса h_1h_2-мерного пространства, можно расщепить $(D_1 \times D_2)$ на неприводимые составные части, которые могут отличаться от (D_1) и (D_2). Такое умножение представлений всегда производится при соединении независимых систем.

Для непрерывных групп особый интерес представляют бесконечно малые преобразования, близкие к тождественному. Дело в том, что они сами составляют линейное многообразие — векторное пространство с числом измерений, равным числу независимых параметров группы (например, для группы вращений трехмерного пространства — трехмерное векторное пространство). Действительно, из условия $\hat{T}\,(0, \ldots, 0) = 1$ следует

$$\hat{T}\,(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_r) = 1 + \varepsilon_1\hat{\omega}_1 + \varepsilon_2\hat{\omega}_2 + \ldots + \varepsilon_r\hat{\omega}_r,$$

если только $\hat{T}$ зависит от ε непрерывно. Здесь $\hat{\omega}_1, \omega_2, \ldots, \hat{\omega}_r$, а также $\hat{T}$ — операторы, действующие на переменные q собственных функций. Поскольку соответствующие преобразования образуют группу, то «скобочные символы» $[\hat{\omega}_p, \hat{\omega}_q] = \hat{\omega}_p\hat{\omega}_q - \hat{\omega}_q\hat{\omega}_p$ должны выражаться опять через сами операторы $\hat{\omega}$ с коэффициентами, характеризующими данную группу:

$$[\hat{\omega}_p, \hat{\omega}_q] = \sum_{s=1}^{r} c_{pq,\,s}\hat{\omega}_s. \tag{13.4}$$

Эти коэффициенты обязаны лишь удовлетворять определенным соотношениям, вытекающим из тождества

$$[[\hat{\omega}_p, \hat{\omega}_q]\,\hat{\omega}_r] + [[\hat{\omega}_q, \hat{\omega}_r]\,\hat{\omega}_p] + [[\hat{\omega}_r, \hat{\omega}_p]\,\hat{\omega}_q] \equiv 0.$$

При введенном выше правиле сопоставления операторов, действующих на собственные функции, преобразованиям переменных в обоих случаях выполняются одни и те же перестановочные соотношения; и потому для этих операторов и преобразований можно применять одинаковые обозначения. Инвариантность оператора Гамильтона по отношению к рассматриваемой группе находит свое выражение в коммутативности $\hat{\omega}$ и $\hat{H}$

$$\hat{\omega}_p\hat{H} - \hat{H}\hat{\omega}_p = 0$$

точно так же, как и для оператора конечного преобразования $\hat{T}$. Это равносильно тому, что $\hat{\omega}_p$ как матрицы не зависят от времени, т. е. являются интегралами уравнений движения. С точностью до множителя i матрицы $\hat{\omega}_p$ эрмитовы, если $\hat{T}$ — унитарное преобразование (см. § 10, стр. 450). Каждому представлению группы принадлежит система матриц для $\hat{\omega}_k$, удовлетворяющая соотношениям (13.4).

Например, для группы трансляций, осуществляющих сдвиг координат $x_k^{(a)}$ $(k = 1, 2, 3)$ на A_k:

$$x_k'^{(a)} = x_k^{(a)} + A_k \qquad (A_1, A_2, A_3 \text{ — непрерывные параметры}),$$

имеем

$$\hat{\omega}_k = \sum_a \frac{\partial}{\partial x_k^{(a)}}.$$

С точностью до множителя $\hbar/i$ это соответствует полному импульсу системы. В самом деле, инвариантность функции Гамильтона по отношению к этой группе равнозначна тому, что потенциальная энергия зависит только от относительных координат частиц.

Перейдем теперь к рассмотрению группы вращений в координатном пространстве одновременно для всех частиц системы. Здесь можно применить два разных метода. Прежде всего, исходя из бесконечно малых преобразований, можно определить вид соответствующих *бесконечно малым* вращениям операторов $\hat{\omega}_k$ и с помощью перестановочных соотношений для них найти чисто алгебраическим способом матрицы представления. Или же можно попытаться вычислить представление, соответствующее конечным вращениям. Оба метода взаимно дополняют друг друга. Мы обратимся сначала к первому методу.

В качестве трех независимых бесконечно малых вращений трехмерного пространства выберем вращения вокруг координатных осей, первое из которых имеет вид:

$$\delta x_1 = 0, \qquad \delta x_2 = -\varepsilon_1 x_3, \qquad \delta x_3 = +\varepsilon_1 x_2, \tag{13.5}$$

а остальные два бесконечно малых вращения получаются отсюда циклической перестановкой. С помощью элементарных кинематических соображений (совершая предельный переход от конечных вращений к бесконечно малым вращениям) получаем перестановочные соотношения, характеризующие бесконечно малые вращения:

$$\hat{\omega}_1\hat{\omega}_2 - \hat{\omega}_2\hat{\omega}_1 = \hat{\omega}_3, \ldots, \tag{13.6}$$

причем операторы $\hat{\omega}$ или соответствующие им линейные отображения следует определить так, чтобы, например, преобразованию (13.5) принадлежал оператор $\hat{1} + \varepsilon_1\hat{\omega}_1$. Эти соотношения должны также выполняться для *всех* представлений группы вращений. Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать также зеркальные отражения пространственных координат, надо подчеркнуть, что операторы $\hat{\omega}$ по отношению к этим преобразованиям ведут себя как антисимметричные тензоры, а не векторы. Таким образом, вводя вместо $\hat{\omega}_1$, $\hat{\omega}_2$, $\hat{\omega}_3$ обозначения $\hat{\omega}_{23}$, $\hat{\omega}_{31}$, $\hat{\omega}_{12}$, причем $\hat{\omega}_{ik} = -\hat{\omega}_{ki}$, можно записать соотношения (13.6) в виде

$$\hat{\omega}_{ik}\hat{\omega}_{lm} - \hat{\omega}_{lm}\hat{\omega}_{ik} = -\delta_{kl}\hat{\omega}_{im} - \delta_{im}\hat{\omega}_{kl} + \delta_{il}\hat{\omega}_{km} + \delta_{km}\hat{\omega}_{il}. \tag{13.6'}$$

(При этом $\delta_{ik} = 0$ для $i \neq k$ и $\delta_{ik} = 1$ для $i = k$). Эта форма перестановочных соотношений для бесконечно малых вращений справедлива также и в n-мерном пространстве, и позднее мы воспользуемся ею при рассмотрении группы Лоренца.

В соответствии с введенным нами ранее определением, бесконечно малому вращению (13.5), сначала для одной частицы, принадлежит оператор $\hat{1} + \varepsilon\hat{\omega}_1$ (или $\hat{1} + \varepsilon\hat{\omega}_{23}$), переводящий

$$u\,(x_1 x_2 x_3) \quad \text{в} \; u\,(x_1,\, x_2 + \varepsilon x_3,\, x_3 - \varepsilon x_2),$$

так что

$$\hat{\omega}_1 u = -\left(x_2 \frac{\partial u}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial u}{\partial x_2}\right).$$

В случае нескольких частиц координаты всех частиц должны претерпевать одинаковое вращение, и мы получаем

$$\hat{\omega}_1 u = -\sum_r \left(x_2^{(r)} \frac{\partial u}{\partial x_3^{(r)}} - x_3^{(r)} \frac{\partial u}{\partial x_2^{(r)}}\right),$$

причем суммирование производится по всем частицам. Поскольку импульс $p_k^{(r)}$ представляется оператором $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k^{(r)}}$, операторы $\hat{\omega}$ связаны с полным моментом импульса

$$\hat{P}_1 = \sum_r (\hat{x}_2^{(r)} \hat{p}_3^{(r)} - \hat{x}_3^{(r)} \hat{p}_2^{(r)}) = \frac{\hbar}{i} \sum_r \left(x_2^{(r)} \frac{\partial}{\partial x_3^{(r)}} - x_3^{(r)} \frac{\partial}{\partial x_2^{(r)}}\right) \tag{13.7}$$

простейшим способом, а именно

$$\hat{\omega}_k = -\frac{i}{\hbar} \hat{P}_k; \tag{13.8}$$

при этом снова подтверждается, что операторы $\hat{\omega}$ отличаются от эрмитовых операторов множителем i. Действительно, из перестановочных соотношений (5.21) для $\hat{p}_k$ и $\hat{q}_k$ следует

$$\hat{P}_1 \hat{P}_2 - \hat{P}_2 \hat{P}_1 = -\frac{\hbar}{i} \hat{P}_3. \tag{13.9}$$

Но при этом важно указать на то, что существование интегралов трех компонент момента импульса, с точностью до чисто мнимого множителя совпадающих с операторами бесконечно малых вращений $\hat{\omega}$, *может быть доказано независимо от перестановочных соотношений* (5.21); *причем перестановочные соотношения для операторов* $\hat{\omega}$ *получаются прямо из кинематики группы вращений.* Это относится также к следующим перестановочным соотношениям:

$$[\hat{\omega}_k, \hat{C}] = 0 \quad \text{или} \quad [\hat{P}_k, \hat{C}] = 0 \tag{13.10}$$

для любого скаляра $\hat{C}$ и

$$[\hat{\omega}_1, \hat{A}_2] = -[\hat{\omega}_2, \hat{A}_1] = \hat{A}_3 \tag{13.11}$$

или

$$[\hat{P}_1 \hat{A}_2] = -[\hat{P}_2 \hat{A}_1] = -\frac{\hbar}{i} \hat{A}_3 \tag{13.11'}$$

для компонент любого векторного оператора $\hat{\mathbf{A}}$. При этом мы предполагаем, что $\hat{C}$ и $\hat{\mathbf{A}}$ зависят только от $\hat{p}_k$ и $\hat{q}_k$ и что векторы, являющиеся обычными числами, не будут встречаться. Эти перестановочные соотношения можно получить из более общих, справедливых для конечных вращений, соотношений

$$\hat{T}\hat{C} = \hat{C}\hat{T} \qquad \text{или} \qquad \hat{T}\hat{C}\hat{T}^{-1} = \hat{C} \tag{13.12}$$

и

$$\hat{T}\hat{A}'_k = \hat{A}_k\hat{T} \quad \text{или} \quad \hat{A}'_k = \hat{T}^{-1}\hat{A}_k\hat{T} \tag{13.13}$$

в пределе бесконечно малых вращений. Первое соотношение означает *инвариантность* $\hat{C}$ (как в случае оператора Гамильтона), второе — *ковариантность* $\hat{\mathbf{A}}$ относительно вращений. Существование такого унитарного преобразования $\hat{T}$ следует уже из того, что совокупность $\hat{A}'_k$ обладает такими же собственными значениями и удовлетворяет таким же перестановочным соотношениям, как и $\hat{A}_k$. На основании (13.7) и фундаментальных перестановочных соотношений (5.21) можно *показать*, что из них вытекают также соотношения (13.12), (13.13). В частности, эти соотношения выполняются для $\hat{A}_k = \hat{p}_k^{(r)}$ или $\hat{A}_k = \hat{q}_k^{(r)}$, а соотношение (13.10) справедливо для $\hat{C} = \hat{P}^2 = \hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2$, как это следует также и непосредственно из (13.9):

$$\hat{P}^2\hat{P}_k - \hat{P}_k\hat{P}^2 = 0. \tag{13.14}$$

Отсюда видно, что $\hat{P}^2$ и одну из компонент $\hat{P}_k$ можно одновременно привести к диагональному виду.

Элементарным алгебраическим путем легко найти все конечные эрмитовы матрицы, удовлетворяющие соотношениям (13.9) [85]. Приводя $\hat{P}^2$ и $\hat{P}_3$ к диагональному виду, находим, что собственные значения $\hat{P}^2$ определяются формулой

$$\hat{P}^2 = \hbar^2 j\,(j+1), \tag{13.15}$$

где j — неотрицательное *целое* число ($j = 0, 1, 2, \ldots$) или же большее целого числа на $^1/_2$ ($j = {}^1/_2, {}^3/_2, \ldots$); во втором случае мы будем для краткости называть j полуцелым числом. Данному собственному значению $\hat{P}^2$ принадлежит $2j+1$ различных значений $\hat{P}_3$, а именно:

$$\hat{P}_3 = \hbar m, \qquad -j \leqslant m \leqslant +j, \tag{13.16}$$

причем последовательность значений m изменяется с шагом в единицу, а сами значения m являются одновременно с j целыми или полуцелыми. При фиксированном j матрицы операторов $\hat{P}_1$ и $\hat{P}_2$ принимают вид:

$$\begin{aligned}(\hat{P}_1 + i\hat{P}_2)_{m+1,\,m} &= \hbar\sqrt{j\,(j+1) - m\,(m+1)} = \hbar\sqrt{(j-m)\,(j+1+m)},\\ (\hat{P}_1 - i\hat{P}_2)_{m,\,m+1} &= (\hat{P}_1 + i\hat{P}_2)_{m+1,\,m},\ (\hat{P}_3)_{mm} = m\hbar.\end{aligned} \tag{13.17}$$

[85] См., например, *M. Born, P. Jordan.* Elementare Quantenmechanik. Berlin, 1930.

Все прочие матричные элементы операторов $(\hat{P}_1 - i\hat{P}_2)$ и $(\hat{P}_1 + i\hat{P}_2)$ равны нулю. Для каждого j матрицы (13.17) соответствуют представлению бесконечно малых вращений. Это представление, кроме того, неприводимое.

Из (13.11) для всякого вектора $\hat{\mathrm{A}}$ (не зависящего от векторов с обычными числовыми компонентами) имеем следующие выражения (в частности, для матриц координат [86]):

$$\begin{aligned}(\hat{A}_1 + i\hat{A}_2)_{j+1,\, m+1;\, j,\, m} &= -A_{j+1,\, j}\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)},\\ (\hat{A}_1 - i\hat{A}_2)_{j+1,\, m-1;\, j,\, m} &= A_{j+1,\, j}\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)},\\ (\hat{A}_3)_{j+1,\, m;\, j,\, m} &= A_{j+1,\, j}\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)};\end{aligned} \qquad (13.18а)$$

$$\begin{aligned}(\hat{A}_1 + i\hat{A}_2)_{j,\, m+1;\, j,\, m} &= A_{j,\, j}\sqrt{(j+m+1)(j-m)},\\ (\hat{A}_1 - i\hat{A}_2)_{j,\, m-1;\, j,\, m} &= A_{j,\, j}\sqrt{(j+m)(j-m+1)},\\ (\hat{A}_3)_{j,\, m;\, j,\, m} &= A_{j,\, j}m;\end{aligned} \qquad (13.18б)$$

$$\begin{aligned}(\hat{A}_1 + i\hat{A}_2)_{j-1,\, m+1;\, j,\, m} &= A_{j-1,\, j}\sqrt{(j-m)(j-m-1)},\\ (\hat{A}_1 - i\hat{A}_2)_{j-1,\, m-1;\, j,\, m} &= -A_{j-1,\, j}\sqrt{(j+m)(j+m-1)},\\ (\hat{A}_3)_{j-1,\, m;\, j,\, m} &= A_{j-1,\, j}\sqrt{(j+m)(j-m)}.\end{aligned} \qquad (13.18в)$$

Матричные элементы для всех других пар значений j, m в начальном и конечном состояниях равны нулю. В этих формулах содержатся правила отбора и правила вычисления интенсивностей для j и m.

Добавим теперь еще замечание о соединении двух систем с моментами импульса j_1 и j_2. Сначала предположим, что операторы $\hat{P}_3^{(1)}$ и $\hat{P}_3^{(2)}$ также приведены к диагональному виду, соответствующему собственным числам m_1 и m_2, пробегающим значения от $-j_1$ до j_1 и от $-j_2$ до j_2. Образуем теперь полный момент импульса $\hat{P}_r = \hat{P}_r^{(1)} + \hat{P}_r^{(2)}$ и квадрат его $\hat{P}^2 = \sum_{k=1}^{3} \hat{P}_r^2$. Тогда оператор $\hat{P}_3$ окажется уже приведенным к диагональному виду, а каждое собственное значение

$$m = m_1 + m_2$$

будет обладать кратностью, равной количеству способов, с помощью которых оно может быть получено при сложении двух чисел из интервалов $(-j_1, +j_1)$ и $(-j_2, +j_2)$. Полагая $j_1 \geqslant j_2$, находим, что эта кратность $Z(m)$ определяется следующими выражениями:

$$\begin{aligned}&\text{для}\quad j_1 - j_2 \leqslant m \leqslant j_1 + j_2 && Z(m) = j_1 + j_2 - m + 1,\\ &-(j_1 - j_2) \leqslant m \leqslant j_1 - j_2 && Z(m) = 2j_2 + 1,\\ &-(j_1 + j_2) \leqslant m \leqslant -(j_1 - j_2) && Z(m) = j_1 + j_2 + m.\end{aligned}$$

[86] Доказательство см., например, в книгах: *M. Born, P. Jordan.* Elementare Quantenmechanik. Berlin, 1930; *P. A. M. Dirac.* Quantenmechanik, 1930.

Если же мы приведем к диагональному виду $\hat{P}^2$, а значит, и j относительно m, но не m_1 и m_2 по отдельности [87], то, как известно, получим такой ряд состояний с разными j, что при каждом j m пробегает значения от $-j$ до $+j$. Если кратность значения j равна $N(j)$, то для общего числа $Z(m)$ состояний с определенным m получаем формулу

$$Z(m) = \sum_{j \geqslant m} N(j).$$

Эта формула справедлива при $m \geqslant 0$; мы можем этим ограничиться, так как случай $m \leqslant 0$ ничего нового не вносит. Из этой формулы далее следует

$$N(j) = Z(j) - Z(j+1).$$

В нашем случае это означает, что осуществляются все такие и только такие значения j, которые последовательно возрастают на единицу в интервале

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2, \tag{13.19}$$

причем каждое из них встречается *один раз*, что соответствует «векторной модели» старой квантовой теории. Отсюда, используя введенное ранее определение произведения представлений, мы, как легко видеть, получаем для представлений конечных вращений формулу

$$(D_{j_1}) \times (D_{j_2}) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (D_j). \tag{13.20}$$

До сих пор случаи целых и полуцелых значений j были совершенно равноправными. Правда, в § 6 было доказано, что для частицы в центральном поле квантовое число момента импульса, для которого там вместо j было введено обозначение l, должно быть всегда *целым*. В соответствии с (13.19) это остается справедливым и для многих частиц, причем это положение не может измениться и при включении любых сил взаимодействия между частицами (вследствие непрерывности этого включения). Однако для обобщения, необходимого при введении спина, существенно, что перестановочные соотношения для матриц момента импульса (13.9), а также перестановочные соотношения (13.10) и (13.11) выполняются и для полуцелых j и m. Целочисленность этих квантовых чисел вытекает только из определения момента импульса (13.7) в соединении с перестановочными соотношениями для координат и импульса [88]. Поэтому нам еще предстоит обобщить это определение (13.7).

---

[87] Для каждого m это достигается с помощью унитарной матрицы $S(m_1, j)$. Эту матрицу можно вычислить в явном виде. См., например, монографию Ван-дер-Вардена, цитированную в прим. 84, а также работы Крамерса и Бринкмана, цитированные в прим. 89.

[88] Доказательство этого утверждения с помощью матричного исчисления см. в кн.: *M. Born*, *P. Jordan*. Elementare Quantenmechanik. Berlin, 1930.

Теперь же мы построим (вторым методом) неприводимые представления конечных вращений [89], соответствующие различным целым и полуцелым значениям j. Однако при этом целесообразно рассмотреть сначала не группу вращений трехмерного пространства, а группу U_2 унитарных преобразований двух комплексных переменных $\xi_1\xi_2$ с определителем, равным единице. Эти преобразования имеют вид:

$$\begin{aligned} \xi_1' &= \alpha^*\xi_1 + \beta^*\xi_2, \\ \xi_2' &= -\beta\xi_1 + \alpha\xi_2, \end{aligned} \tag{13.21}$$

причем

$$\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1. \tag{13.22}$$

Соответствующее преобразование коэффициентов a_1, a_2, оставляющее инвариантной линейную форму

$$a_1\xi_1 + a_2\xi_2,$$

имеет вид:

$$\begin{aligned} a_1' &= \alpha a_1 + \beta a_2, \\ a_2' &= -\beta^* a_1 + \alpha^* a_2. \end{aligned} \tag{13.23}$$

В соответствии с (13.21) $v + 1$ произведений степеней

$$\xi_1^v, \xi_1^{v-1}\xi_2, \ldots, \xi_2^v$$

преобразуются между собой линейно. Тем самым реализуется представление степени $v + 1$ рассматриваемой группы. Кроме того, оно неприводимо. Вводя в качестве новых базисных векторов

$$\Xi_r = \frac{\xi_1^{v-r}\xi_2^r}{\sqrt{r!\,(v-r)!}}, \tag{13.24}$$

мы получаем даже унитарное представление, так как вместе с $\xi_1\xi_1^* + \xi_2\xi_2^*$ инвариантным является также выражение $(\xi_1\xi_1^* + \xi_2\xi_2^*)^v$, которое совпадает с $\sum_r \Xi_r\Xi_r^*$. Полагая $v = 2j$ и $r = j - m$, мы устанавливаем связь с прежними обозначениями. Таким образом получается представление D_j степени $2j + 1$ группы унитарных преобразований с определителем 1. При этом D_0— тождественное преобразование, а представление $D_{1/2}$ реализует сами первичные преобразования.

Связь с группой вращений трехмерного пространства находим, рассматривая D_1. При $j = 1$, $v = 2$ коэффициенты c_0, c_1, c_2 преобразуются таким образом, что выражение

$$\frac{1}{2}c_0\xi_1^2 + c_1\xi_1\xi_2 + \frac{1}{2}c_2\xi_2^2$$

---

[89] Кроме цитированных в прим. 84 руководств см. также *H. A. Kramers*. Proc. Amsterdam, 1930, 33, 953; *H. C. Brinkman*. Dissert. Utrecht, 1932, где, в частности, рассмотрены также примеры вычисления различных матричных элементов.

остается инвариантным. Так как преобразование имеет определитель 1, то детерминант

$$\begin{vmatrix} c_1, & c_0 \\ c_2, & c_1 \end{vmatrix} = c_1^2 - c_0 c_2$$

остается инвариантным. Полагая

$$x + iy = c_2, \quad x - iy = -c_0, \quad z = c_1, \qquad (13.25)$$

получаем

$$x^2 + y^2 + z^2 = |x + iy|\,|x - iy| + z^2 = c_1^2 - c_0 c_2.$$

Следовательно, отображения D_1 в пространстве (x, y, z) представляют собой обыкновенные вращения. Легко показать, что координаты x, y, z преобразуются как

$$a_1 \overset{*}{a}_2 + a_2 \overset{*}{a}_1, \; i(a_1 \overset{*}{a}_2 - a_2 \overset{*}{a}_1), \; a_1 \overset{*}{a}_1 - a_2 \overset{*}{a}_2,$$

если коэффициенты a_1, a_2 преобразуются по формулам (13.23). Поскольку они вещественны, мы имеем дело, конечно, с действительными вращениями. Вращению с эйлеровыми углами ϑ, φ, ψ соответствуют следующие входящие в (13.21) и (13.23) коэффициенты преобразования:

$$\alpha = \cos\frac{\vartheta}{2}\exp\left[\frac{i}{2}(\varphi + \psi)\right], \quad \beta = i\sin\frac{\vartheta}{2}\exp\left[\frac{i}{2}(\varphi - \psi)\right]. \qquad (13.26)$$

В частности, при $\vartheta = 0$ получаем вращение вокруг оси z на угол $\varphi + \psi$, причем матрица становится диагональной. Тождеству в случае пространственных вращений соответствует не только тождественное преобразование (13.21), но и преобразование

$$\xi_1' = -\xi_1, \quad \xi_2' = -\xi_2.$$

Поэтому вращения представляют собой представление, связанное с U_2, а $D_{1/2}$ в свою очередь являются двузначным представлением группы вращений. Рассматривая величины Ξ_r, определенные в (13.24), можно также вычислить с помощью (13.26) общие матрицы представлений D_j как функции углов ϑ, φ, ψ[90]. Они сделаны неприводимыми относительно подгруппы вращений вокруг оси z. Для полуцелых j получаются двузначные, для целых j — однозначные представления. Шаровые функции порядка l преобразуются по представлению D_l.

Необходимо еще заметить, что функция Гамильтона инвариантна также по отношению к зеркальному отражению относительно центра тяжести системы

$$x_k' = -x_k. \qquad (13.27)$$

Это зеркальное отражение коммутирует со всеми вращениями. Поэтому каждая собственная функция при таком отражении должна просто умножаться на некоторый множитель. (Можно также допустить, что вырожде-

[90] *P. Güttinger*. Z. Phys., 1931, 73, 169.

ние, связанное с группой вращений, полностью снимается внешним магнитным полем; это не нарушает инвариантности функции Гамильтона по отношению к зеркальному отражению.) Так как двукратное зеркальное отражение приводит к тождественному преобразованию, то этот множитель, определяемый формулой

$$u(-q, \ldots, -q_f) = \varepsilon u(q, \ldots, q_f), \tag{13.28}$$

может быть равен только ± 1:

$$\varepsilon = \pm 1. \tag{13.29}$$

Мы будем называть этот множитель *четностью* [91]. Терм называется четным или нечетным в зависимости от значений $\varepsilon = +1$ или $\varepsilon = -1$. Для отдельной частицы в центральном поле из свойств шаровых функций следует, что

$$\varepsilon = (-1)^l.$$

Поэтому для нескольких частиц

$$\varepsilon = (-1)^{l_1+l_2+\ldots+l_f}. \tag{13.30}$$

Это получается сначала только для невзаимодействующих частиц, но вследствие своей непрерывности включение сил взаимодействия ничего не изменяет. Матрицы координат частиц отличны от нуля только в том случае, когда ε в начальном и конечном состояниях имеет разные знаки (правило Лапорта).

С этими вспомогательными понятиями легко установить *обобщенные волновые уравнения для частиц со спином.* Первоначально при этом имелись в виду только электроны и протоны [92]. *Мы же будем понимать под спином частицы вообще момент импульса, не сводимый к поступательному движению материальной точки. Величину спина (в противоположность его компонентам) будем рассматривать как постоянное число.*

Описание спина основывается на следующих предположениях. 1. Наряду с орбитальным моментом

$$\hat{l}_1 = \frac{1}{i}\left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) \tag{13.31}$$

имеется спиновый момент с компонентами s_1, s_2, s_3, которым также сопоставляются операторы, действующие на волновые функции. Эти операторы должны коммутировать с координатами и компонентами импульса частицы. При этом мы считаем, что оба момента импульса измеряются в единицах $\hbar$. 2. Допустим теперь, что бесконечно малым вращениям соответствует применение к собственным функциям операторов

$$\hat{\omega}_k = -i(\hat{l}_k + \hat{s}_k), \tag{13.32}$$

---

[91] Паули пишет «Spiegelungsmoment oder Signatur».— *Прим. ред.*

[92] *W. Pauli.* Z. Phys., 1927, **43**, 601. (Русск. перев.: *В. Паули.* Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*).

так что роль полного момента импульса играет

$$\hat{P}_k = \hbar(\hat{l}_k + \hat{s}_k). \tag{13.33}$$

Действительно, этот оператор полного момента коммутирует со всеми операторами, инвариантными относительно вращений, и если функция Гамильтона инвариантна по отношению к вращениям, то этот оператор постоянен во времени. Если функция Гамильтона инвариантна по отношению лишь к вращениям вокруг некоторой оси, например оси x_3, то постоянным будет оператор $\hat{P}_3$. Из этого предположения следуют чисто кинематически перестановочные соотношения (13.6) для $\hat{\omega}_k$, а значит, поскольку $\hat{l}_k$ коммутируют с $\hat{s}_k$,— и следующие, аналогичные (13.9), перестановочные соотношения [93]:

$$\hat{s}_1\hat{s}_2 - \hat{s}_2\hat{s}_1 = i\hat{s}_3, \ \ldots \ . \tag{13.34}$$

Так как мы считаем, что

$$\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2$$

есть раз и навсегда заданное число, которое, как мы видели, согласно (13.34) может быть равно только $s(s+1)$ с целым или полуцелым s:

$$\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2 = s(s+1)\cdot\hat{1}, \tag{13.35}$$

то в волновую функцию в качестве независимой переменной наряду с координатами частицы x_k можно ввести еще *одну* из компонент s_k, например s_3, так что волновая функция принимает вид

$$\psi(x, s_3; t). \tag{13.36}$$

Но s_3, как мы видели, может принимать лишь значения $-s$, $-(s-1)$, ..., $+s$. Следовательно, вместо (13.36) можно также писать

$$\psi(x, s_3; t) = \sum_{\mu} C_\mu(s_3)\,\psi_\mu(x, t), \tag{13.36'}$$

причем не зависящие от x и t коэффициенты $C_\mu(s_3)$ определяются равенством

$$C_\mu(s_3) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad s_3 = \mu, \\ 0 & \text{при} \quad s_3 \neq \mu. \end{cases} \tag{13.37}$$

Эти коэффициенты $C_\mu(s_3)$ нормированы и ортогональны, т. е. удовлетворяют условиям

$$\sum_{s_3=-s}^{+s} C_\mu^*(s_3)\,C_{\mu'}(s_3) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \mu = \mu', \\ 0 & \text{при} \quad \mu \neq \mu'. \end{cases} \tag{13.37'}$$

---

[93] Первоначально эти перестановочные соотношения основывались просто на аналогии с перестановочными соотношениями для l_k, причем последние выводятся из канонических перестановочных соотношений для p_k и q_k. Возможность кинематического вывода перестановочных соотношений для s_k из группы вращений впервые была указана в статье: *J. v. Neumann*, *E. Wigner*. Z. Phys., 1927, **47**, 203.

Для приложений теории, впрочем, частный выбор $C_\mu(s_3)$ в (13.37) не играет роли, а существенны лишь соотношения (13.37'), сохраняющиеся при вращениях системы координат.

В общем случае выражение $\overset{*}{\psi}_\mu \psi_\mu$ снова представляет собой вероятность в пространстве координат и спина, а плотность ρ в пространстве одних только координат, следовательно, равна

$$\rho = \sum_{s_3} \psi^*(x, s_3; t)\, \psi(x, s_3; t) = \sum_\mu \overset{*}{\psi}_\mu(x, t)\, \psi_\mu(x, t). \tag{13.38}$$

Объемный интеграл плотности не зависит от времени; следовательно, условия ортогональности и нормировки для собственных функций, соответствующих стационарным состояниям

$$u(x, s_3) = \sum_\mu C_\mu(s_3)\, u_\mu(x),$$

будут

$$\sum_{s_3} \int dx\, u_n(x, s_3)\, u_m(x, s_3) = \sum_\mu \int dx\, \overset{*}{u}_{n\mu}(x)\, u_{m\mu}(x) =$$

$$= \begin{cases} 1 & \text{при} \quad m = n, \\ 0 & \text{при} \quad m \neq n. \end{cases} \tag{13.38'}$$

Компоненты тока будут рассмотрены в релятивистской теории.

Как действуют на волновые функции операторы $\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3$, проще всего увидеть из аналогичного (13.17) матричного представления их, которое имеет вид:

$$\begin{aligned} (\hat{s}_1 + i\hat{s}_2)_{\mu+1,\,\mu} &= \sqrt{(s-\mu)(s+1+\mu)}, \\ (\hat{s}_1 - i\hat{s}_2)_{\mu-1,\,\mu} &= \sqrt{(s-\mu+1)(s+\mu)}, \\ (\hat{s}_3)_{\mu\mu} &= \mu. \end{aligned} \tag{13.39}$$

Тогда в общем случае получаем

$$(\hat{s}_k)\, \psi_\mu(x, t) = \sum_{\mu'} \psi_{\mu'}\, (s_k)_{\mu'\mu}, \tag{13.40}$$

причем, однако, от нуля отличны самое большее два из матричных элементов $(\hat{s}_k)_{\mu'\mu}$. Например,

$$\hat{s}_1\psi_\mu = \frac{1}{2}(\hat{s}_1 + i\hat{s}_2)\psi_\mu + \frac{1}{2}(\hat{s}_1 - i\hat{s}_2)\psi_\mu' =$$

$$= \frac{1}{2}\psi_{\mu-1}\sqrt{(s-\mu+1)(s+\mu)} + \frac{1}{2}\psi_{\mu+1}\sqrt{(s-\mu)(s+1+\mu)},$$

причем для $\mu = s$ исчезает второй, а для $\mu = -s$ первый член в правой части. С другой стороны, имеем просто

$$\hat{s}_3\psi_\mu = \psi_\mu \mu.$$

Функция Гамильтона в общем случае наряду с x может содержать также s_k. Например, во внешнем магнитном поле с компонентами $\mathscr{H}_1$, $\mathscr{H}_2$, $\mathscr{H}_3$ она содержит добавок $K(\hat{s}_1\mathscr{H}_1 + \hat{s}_2\mathscr{H}_2 + \hat{s}_3\mathscr{H}_3)$, причем численный множитель K обозначает отношение магнитного момента к моменту импульса частицы. В общем случае вид оператора Гамильтона следует определять по аналогии с классической теорией.

При пространственных вращениях C_μ и ψ_μ в (13.36) преобразуются как коэффициенты c_μ и переменные Ξ_μ инвариантной формы

$$\sum c_\mu \Xi_\mu,$$

причем в соответствии с (13.24) и при $v = 2s$, $r = s - \mu$

$$\Xi_\mu = \frac{\xi_1^{s+\mu}\xi_2^{s-\mu}}{\sqrt{(s+\mu)!(s-\mu)!}},$$

а ξ_1, ξ_2 преобразуются согласно (13.21). Таким образом, преобразование компонент ψ_μ определяется непосредственно представлением (D_s) группы вращений, однозначным или двузначным, в зависимости от того, является s целым или полуцелым числом. Индексы компонент ψ_μ можно также оставлять неизменными при зеркальном отражении в начале координат (13.27), поскольку величины $\hat{s}_k$, образующие антисимметричный тензор, остаются при этом инвариантными. В случае $s = 1$ функции ψ_1, ψ_0, ψ_{-1} при вращении D^{-1} их аргументов преобразуются как $-(x_1 - ix_2)$, x_3, $x_1 + ix_2$ при вращении D, так что соответствующие линейные комбинации ψ_μ можно рассматривать как компоненты вектора.

Однако особый интерес представляет случай $s = 1/2$, поскольку он, как показывает опыт, осуществляется для элементарных частиц (электрона и нуклона). В соответствии с (13.39) получаем для этого случая

$$(\hat{s}_1 + i\hat{s}_2)_{+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = (\hat{s}_1 - i\hat{s}_2)_{-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} = 1.$$

Таким образом, в матричной записи имеем

$$\hat{s}_1 + i\hat{s}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_1 - i\hat{s}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

или, обозначая

$$\hat{s}_k = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_k, \tag{13.41}$$

находим

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{13.42}$$

Записывая $\psi(\mathbf{x}; t)$ в виде вектор-столбца

$$\psi(\mathbf{x}; t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{x}; t) \\ \psi_2(\mathbf{x}; t) \end{pmatrix} \tag{13.43}$$

(и соответственно ψ^* в виде вектор-строки), можно определить «компоненты плотности спинового момента»

$$d_k = (\psi^* \sigma_k \psi).$$

С помощью (13.42) получаем:

$$\begin{aligned} d_1 &= \overset{*}{\psi}_2 \psi_1 + \overset{*}{\psi}_1 \psi_2, \\ d_2 &= i\,(\overset{*}{\psi}_2 \psi_1 - \overset{*}{\psi}_1 \psi_2), \\ d_3 &= \overset{*}{\psi}_1 \psi_1 - \overset{*}{\psi}_2 \psi_2. \end{aligned} \tag{13.44}$$

Эти величины преобразуются как компоненты вектора

$$\mathbf{d} = (\psi^* \boldsymbol{\sigma} \psi),$$

тогда как

$$\rho = \overset{*}{\psi}_1 \psi_1 + \overset{*}{\psi}_2 \psi_2 \tag{13.45}$$

является инвариантом.

Матрицы $\hat{\sigma}_k$ удовлетворяют соотношениям, отвечающим частному случаю (13.34) и (13.35):

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 &= -\hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1 = \widehat{i\sigma}_3, \ \ldots, \\ \hat{\sigma}_1^2 &= \hat{\sigma}_2^2 = \hat{\sigma}_3^2 = 1. \end{aligned} \tag{13.46}$$

Эти соотношения означают, что $\hat{\sigma}_k$ перемножаются как единицы кватернионов, умноженные на i.

При пространственных вращениях ψ_1, ψ_2 и $-\overset{*}{\psi}_2$, $\overset{*}{\psi}_1$ преобразуются как коэффициенты a_1, a_2 в (13.23), т. е. в соответствии с матричным уравнением

$$\begin{pmatrix} \psi_1' & -\overset{*}{\psi}_2' \\ \psi_2' & \psi_1'^{*} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta^* & \alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 & -\overset{*}{\psi}_2 \\ \psi_2 & \overset{*}{\psi}_1 \end{pmatrix},$$

причем связь с углами вращения задается формулами (13.26). Как уже упоминалось, операторы

$$\hat{\omega}_k = -\widehat{is}_k = -\frac{i}{2}\,\hat{\sigma}_k$$

определяют преобразование ψ_1, ψ_2 при бесконечно малых вращениях.

Обобщение на случай многих взаимодействующих частиц со спином не представляет теперь затруднений. Пусть число этих частиц будет N. Введем собственные функции

$$\psi\,(x_{r1}, x_{r2}, x_{r3}, s_{r3}), \tag{13.47}$$

где индекс r, обозначающий номер частицы, пробегает значения от 1 до N. При этом каждая переменная s_{r3} пробегает значения от $-s_r$ до $+s_r$. С помощью индексов собственные функции могут быть записаны в виде

$$\psi\,(x_{rk}, s_{r3}, t) = \sum_{\mu_1, \ldots, \mu_N} C_{\mu_1}(s_{13}) \ldots C_{\mu_N}(s_{N_3})\, \psi_{\mu_1, \ldots, \mu_N}(x_{11} \ldots x_{N_3}), \tag{13.48}$$

причем индекс μ_r принимает значения от $-s_r$ до $+s_r$. В случае одних только электронов каждый индекс μ может принимать лишь два значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$ и соотношение (13.48) определяет 2^N функций. Оператор $\hat{s}_{rk}$ действует только на индекс μ_r с тем же номером r и притом так, как указано выше.

Существенное различие между сложными системами и элементарными частицами (лептонами и нуклонами) выясняется только в релятивистской волновой механике (см. § 18); там же дается обоснование значения $^1/_2$ для спина нуклонов.

§ 14. Свойства собственных функций многих одинаковых частиц по отношению к перестановкам[94]. Принцип запрета

Переходя к рассмотрению многих одинаковых частиц, мы встречаемся с некоторыми особенностями, связанными с тем, что при перестановках частиц оператор Гамильтона всегда остается инвариантным. Если у частиц есть спин, то при этом вместе с пространственными координатами x_{rk} $(k = 1, 2, 3)$ необходимо производить перестановку также и спиновых координат s_{r3}. Если оператор Гамильтона зависит только от пространственных переменных, то инвариантность относительно перестановок одних лишь пространственных переменных, конечно, существует; если же зависящая от спина часть функции Гамильтона сравнительно мала, то эта инвариантность осуществляется приближенно. К этому вопросу мы еще вернемся; сначала же рассмотрим одновременную перестановку спиновых

[94] Ср. руководства, цитированные в прим. 84. По поводу истории вопроса заметим следующее. Проблема многих одинаковых частиц в волновой механике впервые была рассмотрена Дираком (*P. A. M. Dirac*. Proc. Roy. Soc. London, 1926, A112, 661) еще без спина и Гейзенбергом (*W. Heisenberg*. Z. Phys., 1926, 40, 501), который впервые дал важное применение к спектру He с учетом спина. В обеих этих работах имеется также общая волновомеханическая формулировка принципа запрета (принципа Паули.— *Ред.*) [*W. Pauli*. Z. Phys., 1925, 31, 765. (Русск. перев. см. стр. 645 настоящего издания.— *Ред.*)]. Статистика частиц с симметричными состояниями была открыта Бозе (*S. N. Bose*. Z. Phys., 1924, 26, 178) и Эйнштейном (*A. Einstein*. Berlin. Ber., 1924, 261; 1925, 1). (Русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 475, 481, 489, 503.— *Ред.*), статистика частиц с антисимметричными состояниями — Э. Ферми и П. А. М. Дираком [*E. Fermi*. Z. Phys., 1926, 36, 902. (Русск. перев.: *Э. Ферми*. Научные труды, т. 1. М., 1971, стр. 203.— *Ред.*); *P. A. M. Dirac*. Указ. соч.]. Полное рассмотрение общего случая N частиц и связи его с теорией групп впервые проведено Е. Вигнером (*E. Wigner*. Z. Phys., 1926, 40, 883). Доказательство того, что протоны, как и электроны, имеют спин $^1/_2$ и подчиняются принципу запрета, было дано Деннисоном (*D. M. Dennison*. Proc. Roy. Soc. London, 1927, A115, 483) на основе данных об убывании вращательной теплоемкости водорода. Мотт (*N. F. Mott*. Proc. Roy. Soc. London, 1929, A125, 222) и Оппенгеймер (*R. Oppenheimer*. Phys. Rev., 1928, 32, 361) показали, что класс симметрии собственных функций имеет существенное значение для проблемы столкновений. Наряду с расчетами Мотта (*N. F. Mott*. Proc. Roy. Soc. London, 1929, A126, 259) столкновений двух одинаковых заряженных частиц из других данных эмпирически известно, что ядра He (α-частицы) имеют симметричные состояния.

и пространственных переменных, по отношению к которой существует *точная* инвариантность. Итак, если $\widehat{P}$ означает операцию перестановки N чисел 1, 2, ..., r, ..., N, нумерующих N одинаковых частиц, то из каждой собственной функции ψ (x_{11} .... x_{N_3}, s_{13} ... s_{N_3}, t), применяя операцию перестановки P, получаем новую собственную функцию, принадлежащую тому же самому наблюдаемому состоянию системы:

$$\psi'(x_{11}\ldots s_{N_3}, t) = \widehat{P}\psi(x_{11}\ldots s_{N_3}, t).$$

Действительно, если вычислим среднее значение любого симметричного относительно переменных этих частиц оператора, например оператора энергии, используя один раз ψ', а другой — ψ, то получим одну и ту же величину. *Но для одинаковых частиц только такие симметричные операторы и соответствуют наблюдаемым величинам.* Вследствие неразличимости одной частицы от другой можно говорить, например, только о вероятности того, что *одна* из частиц имеет координату x_{1k} и спин s_{13}, *другая* — координату x_{2k} и спин s_{23} и т. д., но не имеет смысла вопрос о вероятности того, что *первая* частица имеет координату x_{1k} и спин s_{13}, а *вторая* координату x_{2k} и спин s_{23}. Первая из этих вероятностей выражается формулой

$$\sum_P \int \widehat{P}\,|\,\psi(x_{11}\ldots s_{N_3})\,|^2\, dx_{11}\ldots dx_{N_3}, \qquad (14.1)$$

причем мы всегда подразумеваем, что пространственные координаты x_{rk} определены с точностью до dx_{rk}, а спиновые координаты s_{r3} — это числа от $-s$ до $+s$ (в случае электронов — числа $-{}^1/_2$ и $+{}^1/_2$).

Из общих положений предыдущего параграфа следует, что стационарные состояния сложной системы должны распадаться на системы термов, соответствующие разным неприводимым представлениям групп перестановок. Кроме того, только те матричные элементы симметричной величины не равны нулю, для которых начальное и конечное состояния принадлежат одной системе термов. Если степень представления равна единице, то термы не вырождены (мы пока не рассматриваем случайного вырождения или вырождения, обусловленного инвариантностью функции Гамильтона относительно группы преобразований, отличных от группы перестановок), и собственная функция при каждой перестановке умножается на численный множитель. Если, в более общем случае, имеем представление степени h, то соответствующее значение энергии h-кратно вырождено. В соответствующем h-мерном линейном векторном пространстве собственных функций можно выбрать базис взаимно-ортогональных и нормированных собственных функций u_1, u_2, ..., u_h, которые при перестановке $\widehat{P}$, соответствующей линейному отображению $\widehat{c}\,(\widehat{P})$ представления, переходят в новые собственные функции

$$\widehat{P}u_s = \sum_{r=1}^{h} u_r c_{rs}(\widehat{P}). \qquad (14.2)$$

Так как

$$\sum_{s_r}\int u_r^* u_s dx = \sum_{s_r}\int (\hat{P}u_r)^* (\hat{P}u_s)\, dx$$

(здесь по каждому из встречающихся индексов s_{r3} производится суммирование от $-s$ до $+s$), то, если функции были ортогональными и нормированными, функции $\hat{P}u_s$ также будут ортогональными и нормированными, и представление унитарно. Из любой функции $f(q_1 \ldots q_N)$ (где q_r обозначает совокупность переменных x_{1r}, x_{2r}, x_{3r} и s_{3r}) можем получить преобразующуюся по представлению (14.2) специальную функцию $v(q_1 \ldots q_N)$ по формуле

$$v(q_1 \ldots q_N) = \sum_P A_P \hat{P} f(q_1 \ldots q_N) \tag{14.3}$$

при соответствующем выборе численных коэффициентов $A_{\hat{P}}$.

Специальные представления степени единица — это такие представления, которые соответствуют симметричным и антисимметричным функциям. В первом случае представление

$$\hat{P}u(q_1 \ldots q_N) = u(q_1 \ldots q_N) \tag{14.4}$$

тождественное, т. е. каждому элементу группы соответствует тождество. В случае антисимметричного представления необходимо различать четные и нечетные перестановки. Если мы положим $\delta_{\hat{P}} = 1$ для четных, $\delta_{\hat{P}} = -1$ для нечетных функций, то для антисимметричной функции получим

$$\hat{P}u(q_1 \ldots q_N) = \delta_{\hat{P}} u(q_1 \ldots q_N). \tag{14.5}$$

Так как

$$\delta_{\hat{P}\hat{Q}} = \delta_{\hat{P}}\delta_{\hat{Q}}, \qquad \delta_{\hat{P}^{-1}} = \delta_{\hat{P}}, \qquad \delta_1 = 1,$$

то это действительно является представлением, и для справедливости формулы (14.3) достаточно, чтобы при перестановке каких-нибудь двух переменных функция u изменяла знак. Согласно (14.3) из любой функции f можно получить симметричную функцию, приравнивая все $A_{\hat{P}}$ единице:

$$v_{\text{симм}}(q_1 \ldots q_N) = \sum \hat{P} f(q_1 \ldots q_N), \tag{14.6a}$$

или антисимметричную функцию, полагая $A_{\hat{P}} = \delta_{\hat{P}}$ (т. е. ± 1):

$$v_{\text{антисимм}}(q_1, \ldots, q_N) = \sum_P \delta_{\hat{P}} \hat{P} f(q_1, \ldots, q_N). \tag{14.6б}$$

Для двух частиц единственными неприводимыми являются симметричное и антисимметричное представления; поэтому уровни энергии распадаются просто на эти два класса термов.

Если система из N частиц когда-нибудь попадет в состояние с термами, относящимися к определенному классу и принадлежащими некоторому неприводимому представлению $\hat{c}(\hat{P})$ группы перестановок, то никакими внешними воздействиями (силовым полем, излучением) перевести ее в состояние с термами другого класса нельзя, поскольку энергия возмущения симметрична относительно частиц, и ее матричные элементы с начальными состояниями первоначального класса и конечными состояниями противоположного класса равны нулю. Так же и для волновых функций, зависящих от времени, характер симметрии, существующий в момент времени $t = 0$, в соответствии с волновым уравнением будет сохраняться всегда. Поэтому говорят также о *некомбинирующихся классах термов*. Однако случай, когда число N частиц данного типа непостоянно, например если система сталкивается с еще одной частицей того же типа, требует особого рассмотрения.

Например, пусть дана атомная система с N электронами. Мы предполагаем, что она находится в состоянии с собственными функциями $u_\sigma(q_1 \ldots q_N)$, принадлежащими некоторому неприводимому представлению $D^{(N)}$ группы Σ_N перестановок N элементов. Пусть теперь с атомом сталкивается еще один, $(N+1)$-й электрон, а собственные функции полной системы до столкновения $U_\rho(q_1, \ldots, q_N, q_{N+1})$ выбраны так, что они принадлежат заданному неприводимому представлению $D^{(N+1)}$ группы перестановок $(N+1)$ элементов. Тогда функции U_ρ будут иметь вид

$$U_\rho = \sum_{\hat{P}} A_{\hat{P},\rho} u_1(q_1 \ldots q_N)\, v(q_{N+1}),$$

где $v(q_{N+1})$ — собственная функция сталкивающегося электрона и $A_{\hat{P},\rho}$ — соответствующие численные коэффициенты. Представление $D^{(N)}$ функций u должно содержаться в представлении $D^{(N+1)}$ функций U при редукции по подгруппе Σ_N группы Σ_{N+1}. Так как, кроме того, функции u на большом расстоянии R от одного из электронов $q_1 \ldots q_N$ быстро убывают, то мы в хорошем приближении получаем

$$U_\rho(q_1 \ldots q_N, R) = A_{1\rho} u_1(q_1 \ldots q_N)\, v(R).$$

После столкновения имеем новую функцию

$$U'_\rho(q_1 \ldots q_{N+1}) = \sum_P A'_{\hat{P},1\rho} \hat{P} u'_1(q_1 \ldots q_N)\, v'(q_{N+1})$$

аналогичного вида. Тогда функции U'_ρ должны обязательно принадлежать тому же представлению $D^{(N+1)}$ группы Σ_{N+1}, что и U_ρ. Напротив, функции u' при применении перестановок $\hat{P}$ группы Σ_N могут преобразовываться по представлению (возможно, приводимому), содержащему, возможно, некоторые неприводимые представления $D^{(N)}$, которые получаются из $D^{(N+1)}$ при редукции по подгруппе Σ_N группы Σ_{N+1}. Таких представлений в общем случае несколько, и поэтому в результате столкновения

с электроном атом может перейти из состояния одного класса в состояние другого класса. Только в двух, уже упоминавшихся частных случаях многозначность представлений $D^{(N)}$ исключена. Именно, если мы имеем дело с симметричной или антисимметричной функцией $N+1$ частиц $U(q_1 \ldots q_{N+1})$, то, как следует из разложений в ряды:

$$U_s(q_1 \ldots q_{N+1}) = \sum_{\hat{P}} \hat{P}u(q_1 \ldots q_N)\, v(q_{N+1}) = \sum_{k=1}^{N+1} \hat{T}_{N+1,\,k}\bar{u}_s(q_1 \ldots q_N)\, v(q_{N+1}),$$

$$U_a(q_1 \ldots q_{N+1}) = \sum_{\hat{P}} \delta_{\hat{P}} \hat{P}u(q_1 \ldots q_N)\, v(q_{N+1}) = \sum_{k=1}^{N+1} \delta_k \hat{T}_{N+1,\,k}\bar{u}_a(q_1 \ldots q_N) v(q_{N+1}),$$

функции $\bar{u}_s$ и $\bar{u}_a$ должны обязательно быть опять симметричными или антисимметричными по N переменным $q_1 \ldots q_N$. Здесь $\hat{T}_{N+1,k}$ означает перестановку (транспозицию) двух чисел $N+1$ и k, так что $\hat{T}_{N+1,N+1}$ — тождественное преобразование; $\delta_k = +1$ для $k = N+1$, $\delta_k = -1$ для $1 \leqslant k \leqslant N$.

Опыт показывает, что (если только мы переставляем спиновые и пространственные переменные одновременно) *для каждого сорта частиц существуют состояния только одного-единственного класса. Это может быть только либо симметричный, либо антисимметричный класс. Опыт показывает далее, что для электронов и нуклонов в природе встречается исключительно антисимметричный класс.* Для других частиц, например для ядер гелия (α-частиц), в природе встречается и симметричный класс. Представляется весьма своеобразным то обстоятельство, что волновая механика дает *больше* возможностей, и притом равноправных с точки зрения принципа соответствия, чем встречается в природе; остается надеяться что будущая теория элементарных частиц приведет также к более глубокому проникновению в сущность этого ограниченного выбора природы [95].

Свойства классов симметрии проявляются более отчетливо при рассмотрении частиц, в первом приближении не связанных, т. е. не взаимодействующих между собой. Но эти частицы могут находиться во внешнем силовом поле. Пусть в этом случае $u_1(q), \ldots, u_N(q)$ — собственные функции состояний, в которых находятся N электронов, причем среди этих состояний могут быть и одинаковые. Тогда симметричная собственная функция есть сумма произведений

$$U_s(q_1 \ldots q_N) = \sum_{\hat{P}} \hat{P}u_1(q_1) \ldots u_N(q_N), \tag{14.7}$$

---

[95] Такое ограничение возможностей часто пытаются объяснить, вводя в энергию взаимодействия двух элементарных частиц соответствующие особенности в случае совпадения пространственных и спиновых координат частиц. При этом стараются достичь того, чтобы антисимметричные собственные функции оставались регулярными. Математически безупречным образом это было сделано Яффе (*G. Jaffè.* Z. Phys., 1930, 66, 748). Однако особенности эти таковы, что они едва ли могут соответствовать действительности.

причем перестановки координат частиц должны производиться при фиксированных индексах $1,\ldots,N$ состояний (среди которых могут встречаться и одинаковые). Для нормировки U_s следует добавить еще соответствующий численный множитель. Аналогичным образом находим антисимметричную собственную функцию, которую можно также записать в виде определителя

$$U_a(q_1\ldots q_N)=\sum_{\hat P}\delta_{\hat P}\hat P u_1(q_1)\ldots u_N(q_N)=\begin{vmatrix} u_1(q_1) & \ldots & u_N(q_1)\\ u_1(q_2) & \ldots & u_N(q_2)\\ \ldots & \ldots & \ldots \\ u_1(q_N) & \ldots & u_N(q_N)\end{vmatrix}. \quad (14.8)$$

Антисимметричная собственная функция обращается в нуль тождественно, если хотя бы два состояния совпадают $[u_l(q)\equiv u_k(q)$ для $k\neq l]$. Следовательно, в случае частиц с антисимметричными состояниями две частицы никогда не могут находиться в одном состоянии. В этом заключается содержание *принципа запрета* [96], сформулированного для электронов еще до открытия волновой механики; тот факт, что этот принцип выполняется также для нуклонов, был установлен позднее. Из справедливости принципа запрета для частиц определенного сорта следует обратный вывод, что эти частицы могут находиться в антисимметричных состояниях. Ибо *только* антисимметричные собственные функции обладают свойством обращаться в нуль всегда, когда две частицы находятся в одном состоянии.

Для того чтобы было возможно исключить непротиворечивым образом все классы симметрии, кроме одного, существенно, что в пределах применимости классической механики (геометрической оптики) эта симметрия не проявлялась. Если мы будем рассматривать для простоты только две частицы, то, например, используя непрерывность изменения их положения в пространстве, мы всегда сможем в принципе различить эти частицы, *если их волновые функции* $\psi_1(q,t)$ и $\psi_2(q,t)$ *нигде не перекрываются, т. е. отличны от нуля в совершенно разделенных между собой областях пространства.* (Строго говоря, в разделенных областях координатно-спинового пространства; далее, вместо $\sum_{s_3}\int dx_1dx_2dx_3$ будем пока писать $\int dq$.) В этом случае во всем q-пространстве и во всем рассматриваемом промежутке времени выполняется равенство

$$\overset{*}{\psi_1}(q_r,\ t)\,\psi_2(q_r,\ t)=0,\qquad r=1,\ 2.$$

Поэтому и в симметричном, и в антисимметричном случае, вводя нормированные функции:

$$\begin{aligned}\Psi_s(q_1q_2t)&=\frac{1}{\sqrt2}[\psi_1(q_1,t)\,\psi_2(q_2,t)+\psi_1(q_2,t)\,\psi_2(q_1,t)],\\ \Psi_a(q_1q_2t)&=\frac{1}{\sqrt2}[\psi_1(q_1,t)\,\psi_2(q_2,t)-\psi_1(q_2,t)\,\psi_2(q_1,t)],\end{aligned}\quad (14.9)$$

[96] Принципа Паули.— *Ред.*

для среднего значения любого симметричного относительно обеих частиц оператора $\hat{F}(\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{q}_1, \hat{q}_2)$ имеем

$$\bar{F}(t) = \int \Psi_s^* \hat{F} \Psi_s \, dq_1 dq_2 = \int \Psi_a^* \hat{F} \Psi_a \, dq_1 dq_2 =$$
$$= \int \psi_1^*(q_1, t) \psi_2^*(q_2, t) [\hat{F} \psi_1(q_1, t) \psi_2(q_2, t)] \, dq_1 dq_2 =$$
$$= \int \psi_1^*(q_2, t) \psi_2^*(q_1, t) [\hat{F} \psi_1(q_2, t) \psi_2(q_1, t)] \, dq_1 dq_2, \tag{14.10}$$

так как при этом (по крайней мере, если $\hat{F}$ есть целая рациональная функция $\hat{p}$)

$$\int \psi_1^*(q_1, t) \psi_2^*(q_2, t) [\hat{F} \psi_1(q_2, t) \psi_2(q_1, t)] \, dq_1 dq_2 = 0.$$

О том, что электроны подчиняются принципу запрета или обладают антисимметричными состояниями, иногда образно говорят: электроны должны «заключить между собой договор» или обязаны «знать друг о друге», чтобы удовлетворять этому принципу. Однако мы видим, что этот, если можно так говорить, «договор» автоматически вступает в действие только тогда, когда волновые пакеты электронов перекрываются, т. е. когда возможность совпадения их в одной точке заранее (уже без учета класса симметрии) не исключается.

Теперь рассмотрим несколько подробнее свойства системы многих электронов по отношению к разделению пространственных и спиновых координат. Ведь во многих случаях взаимодействие между спином и орбитой (т. е. части оператора Гамильтона, содержащие операторы спина) можно считать малым по сравнению с взаимодействием электронов. В нулевом приближении (каждый электрон движется в одном и том же внешнем силовом поле) оператор Гамильтона принимает тогда вид

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{r=1}^{N} \hat{H}_r^{(0)},$$

причем каждое слагаемое $\hat{H}_r^{(0)}$ действует только на пространственные координаты r-го электрона. В первом приближении добавляется возмущение

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{r, s} \frac{e^2}{r_{rs}},$$

симметричное по пространственным координатам частиц. Это — энергия кулоновского взаимодействия частиц, уже введенная в (5.12), (5.13). Только во втором приближении появляется энергия взаимодействия между спином и орбитой

$$\hat{H}^{(2)} = V(x_{rk}, s_{r3}).$$

Если добавку $\hat{H}^{(2)}$ можно считать малой по сравнению не только с $\hat{H}^{(0)}$, но и с $\hat{H}^{(1)}$, то говорят о связи Рассела — Саундерса.

Исследуем теперь подробнее свойства собственных функций, соответствующие этим предположениям, сначала в простейшем случае *двух* частиц. Если ввести обозначения (опуская индекс $k = 1, 2, 3$ трех пространственных координат каждой частицы):

$$u(x, s_3) = u(x)[a_\alpha C_+(s_3) + a_\beta C_-(s_3)], \qquad (14.11)$$
$$v(x, s_3) = v(x)[b_\alpha C_+(s_3) + b_\beta C_-(s_3)],$$

то решения, антисимметричные в целом, т. е. по спиновым и пространственным координатам вместе, в соответствии с (13.36′) и (13.43) в нулевом и первом приближениях имеют вид

$$U(x_1, x_2, s_{13}, s_{23}) = u(x_1, s_{13})\, v(x_2, s_{23}) - u(x_2, s_{23})\, v(x_1, s_{13}). \qquad (14.12)$$

Это выражение означает, что в нулевом и первом приближениях спиновые и пространственные переменные разделяются; $u(x)$ и $v(x)$ — это пространственные собственные функции одного-единственного электрона в *одном* из рассматриваемых состояний. Если пространственные состояния обоих электронов совпадают, то следует положить $u(x) = v(x)$. Предполагая, что первоначально силового поля не было, т. е. что оператор Гамильтона инвариантен относительно вращений, получаем допустимые собственные функции при *любом* выборе коэффициентов a_α, a_β, b_α, b_β. Тогда $U(x_1, x_2, s_{13}, s_{23})$ оказывается линейной комбинацией следующих четырех (взаимно-ортогональных и нормированных) собственных функций:

$$U^{\rm I}(x_1, x_2, s_{13}, s_{23}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u(x_1)\, v(x_2) - u(x_2)\, v(x_1)]\, A_{m_s}(s_{31}, s_{32}), \qquad (14.13а)$$

где $m_s = -1, 0, +1$ и

$$A_{-1}(s_{13}, s_{23}) = C_-(s_{13})\, C_-(s_{23}),$$
$$A_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[C_+(s_{13})\, C_-(s_{23}) + C_-(s_{13})\, C_+(s_{23})], \qquad (14.13б)$$
$$A_{+1} = C_+(s_{13})\, C_+(s_{23}),$$

а также

$$U^{\rm II}(x_1, x_2, s_{13}, s_{23}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u(x_1)\, v(x_2) + v(x_1)\, u(x_2)]\, \frac{1}{\sqrt{2}}[C_+(s_{13})\, C_-(s_{23}) - C_-(s_{13})\, C_+(s_{23})]. \qquad (14.14)$$

Здесь спиновые собственные функции, входящие в виде множителей, в первом случае симметричны, во втором — антисимметричны. Во втором случае в результате действия на собственную спиновую функцию какого-либо оператора $\hat{s}_k = \hat{s}_{1k} + \hat{s}_{2k}$ получается нуль. Отсюда следует, что эта функция инвариантна относительно вращений. Это можно видеть и непосредственно, так как при любом линейном преобразовании, которое действует одинаково на $C_+(s_{13}) C_-(s_{13})$ и $C_+(s_{23})\, C_-(s_{23})$, спиновые собственные функции умножаются на детерминант преобразования. Но этот определитель, как мы видели, для сопоставленных вращениям преобразований

величин C_+, C_- равен единице. Значит, U^{II} соответствует тёрм с $S = 0$ (синглетный терм). Даже в том случае, когда вследствие инвариантности оператора Гамильтона относительно вращений одному и тому же уровню энергии отвечает несколько функций u и несколько v[97] (не равный нулю результирующий орбитальный момент L), не происходит дальнейшего расщепления термов при включении энергии возмущения $\hat{H}^{(2)}$. В случае $u(x) = v(x)$ первый нормировочный множитель в U^{II} следует заменить на $^1/_2$, так что можно писать просто $u(x)\,v(x)$. В первом приближении, т.е. без учета $\hat{H}^{(2)}$, функции U^{II} соответствует сдвиг терма

$$\Delta E_{II} = J_0 + J_1, \tag{14.15a}$$

где

$$J_0 = \int |u(x_1)|^2 \, |v(x_2)|^2 \, V(x_1, x_2) \, dx_1 \, dx_2,$$
$$J_1 = \int u^*(x_1) \, u(x_2) \, v^*(x_1) \, v(x_2) \, V(x_1, x_2) \, dx_1 \, dx_2. \tag{14.16}$$

Здесь J_1 — так называемый обменный интеграл.

В первом случае, соответствующем собственным функциям U^I, спиновые собственные функции симметричны. Величины A_{-1}, A_0, A_1 при вращениях преобразуются друг в друга. В конечном счете это связано с тем, что вращения и перестановки *коммутативны*, а потому характер симметрии собственных функций вращения изменить не могут. Собственные функции одного лишь спина A_{-1}, A_0, A_1 отвечают при этом значениям —1, 0, 1 квантового числа m_s третьей компоненты $s_3 = s_{13} + s_{23}$ результирующего спина и значению $s = 1$ квантового числа абсолютной величины этого спина. Соответствующая поправка к собственному значению в первом приближении равна

$$\Delta E_I = J_0 - J_1, \tag{14.15б}$$

где J_0 и J_1 — интегралы, определенные выше. Если имеется орбитальный момент импульса L, то энергия возмущения $\hat{H}^{(2)}$ в общем случае вызывает дальнейшее расщепление терма, причем приводимое представление группы вращений

$$D_1 \times D_2$$

распадается на неприводимые составные части

$$D_J$$

с $J = L + 1$, L, $L - 1$. При $L = 0$ (S-терм) расщепления, очевидно, не происходит. Поэтому будем рассматривать здесь триплетную систему. При этом надо учитывать, что при $u(x) = v(x)$ собственная функция U^I обращается в нуль тождественно.

---

[97] Тогда необходимо образовать соответствующие линейные комбинации различных функций вида $u_\varkappa(x_1)\,v_\lambda(x_2) + u_\varkappa(x_2)\,v_\lambda(x_1)$.

Важное значение имеет следующий результат. *Принцип запрета приводит к тому, что в случае двух электронов симметричным по пространственным координатам состояниям соответствуют синглетные термы, а пространственным антисимметричным состояниям — триплетные термы. Даже если пренебрегать взаимодействием между спином и пространственными координатами, эти термы различаются по энергии обменными интегралами.* Для не существующих в природе состояний в целом симметричного класса сопоставление мультиплетности и класса симметрии по отношению к одним лишь пространственным координатам было бы как раз обратным.

В этом и заключается главное содержание гейзенберговской теории спектра гелия. Вследствие неразличимости электронов обмен пространственными положениями двух электронов является принципиально ненаблюдаемым. *Самое большее*, что еще можно было в принципе наблюдать при «обмене» электронов в атоме гелия, это то, что внешний и внутренний электроны с течением времени обменивались бы спинами, если только их спины были противоположно направлены.

Теорию для двух электронов можно обобщить на случай любого числа N электронов [98]. Однако мы не будем излагать здесь доказательства, а приведем только краткую сводку результатов. При этом нет необходимости обращаться к общей теории представлений группы перестановок, так как благодаря принципу запрета в действительности для симметрии собственных функций одних только пространственных координат может реализоваться лишь малая часть всех возможных представлений. Поэтому в определитель (14.8) лучше подставить выражения вида (14.11), (14.12) для $u_n(q)$ и произвести соответствующую перегруппировку полученных выражений. При этом оказывается, что в результате действия оператора $\hat{s}^2 = \sum_{k=1} \sum_{r=1} \hat{s}_{rk}^2$ на спиновые собственные функции, заключающегося всегда в умножении их на число вида $s(s+1)$, характер симметрии спиновых, а в соответствии с принципом запрета и пространственных, собственных функций определяется однозначно. Отсюда далее следует, что в случае связи Рассела — Саундерса (малость влияния $\hat{H}^{(2)}$ по сравнению с $\hat{H}^{(1)}$) термы для N электронов разделяются на мультиплеты, которые различаются по энергии линейными комбинациями «обменных интегралов».

Следует еще заметить, что, применяя изложенные выше рассуждения о столкновениях к вопросу о симметрии собственных функций при обмене одними пространственными координатами, мы приходим к выводу, что, даже если пренебрегать спиновыми силами, атом может перейти при столкновении с электроном в состояние с иной мультиплетностью, чем

---

[98] Ср. *P. A. M. Dirac*. Proc. Roy. Soc. London, 1929, A123, 714; *J. C. Slater*. Phys. Rev., 1929, 34, 1293; общие обзоры в «Rapport Congrès de Solvay», 1930; реферат В. Паули см. там же, особенно I, § 4. (Русск. перев.: *В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*); далее, *M. Born*. Z. Phys., 1930, 64, 729; Ergebn. exakt. Naturwiss., 1931, 10, 387.

исходный терм. Ибо здесь кроме симметричного и антисимметричного могут встретиться еще и другие классы симметрии.

Нам осталось еще обсудить приложение теории к статистике систем из большого числа одинаковых частиц, относящихся к определенному классу симметрии (симметричному или антисимметричному). Представим себе теперь большое число свободных частиц в замкнутом объеме V, так что собственные функции имеют вид плоских стоячих волн. Тогда число стационарных состояний некоторой частицы, расположенных в элементе объема импульсного пространства p_k, $p_k + dp_k$ ($k = 1, 2, 3$), будет равно

$$Z = V \frac{1}{\hbar^3} dp_1 \, dp_2 \, dp_3.$$

Для частиц со спином надо добавить еще весовой множитель $g = 2s + 1$ (для электронов и протонов $g = 2$), однако для простоты пока будем его опускать. Далее, целесообразно рассматривать не одно-единственное состояние, а группу из состояний исследуемого вида, причем число Z должно быть очень большим. С другой стороны, энергия частицы внутри группы должна изменяться настолько мало, чтобы множитель Больцмана $e^{-E/kT}$ был почти постоянным в пределах группы. Тогда возникает вопрос об априорной вероятности W того, что в этой группе состояний находятся N частиц. В соответствии с общими принципами эта вероятность задается числом таких стационарных состояний всей системы N частиц, в которых каждая частица обладает импульсом между p_k и $p_k + dp_k$. Это число зависит от класса симметрии, причем оно не совпадает с априорной вероятностью для независимых частиц, равной просто

$$W = Z^N. \tag{14.17}$$

В случае частиц с симметричными состояниями дело обстоит совершенно иначе. Двум случаям, когда первая частица занимает состояние 1, а вторая — состояние 2 и когда, наоборот, вторая частица находится в состоянии 1, а первая — в состоянии 2, соответствует только *одно* состояние системы из двух частиц; поэтому здесь априори равновероятно, что из двух частиц *одна* находится в состоянии 1, вторая — в состоянии 2 или что обе они находятся в одном состоянии 1 либо в одном состоянии 2. Для независимых же частиц вероятность каждого из двух последних случаев была бы равна лишь половине вероятности первого случая. Вообще для N частиц всякая симметричная собственная функция однозначно характеризуется тем, что задается *число* частиц из общего числа N, находящихся в каждом из Z-состояний рассматриваемой группы. Такую картину мы будем называть «распределением по состояниям». Число таких распределений для симметричных состояний равно

$$W = \frac{(N + Z - 1)!}{N!\,(Z - 1)!}. \tag{14.18a}$$

В случае антисимметричных собственных функций (принцип исключения) из этих распределений надо исключить все такие распределения, в которых

в одном состоянии содержится больше одной частицы. Тогда для антисимметричных состояний получается

$$W = \frac{Z!}{N!\,(Z-N)!}\,, \tag{14.18б}$$

причем обязательно должно быть $N \leqslant Z$. Если отдельная частица может иметь несколько групп состояний, то число соответствующих состояний всей системы будет равно произведению чисел W для отдельных групп. В случае независимых частиц сюда добавляется еще множитель $N!/(N_1!\,N_2!\ldots)$, где величины N_n означают числа частиц в отдельных группах, а общее число частиц есть $N = \sum\limits_n N_n$. Для частиц со спином число W надо просто возвести в степень g, если под N понимается число частиц с определенным спиновым состоянием.

Когда свойства симметрии собственных функций N одинаковых частиц были еще неизвестны, то, в частности, правило подсчета вероятности для симметричных состояний казалось особым предположением. Оно было введено Бозе [99], так как приводило к правильным результатам при интерпретации излучения как газа из корпускулярных световых квантов. Эйнштейн [100] сразу же распространил это правило на одноатомные газы. Поэтому также часто говорят о *статистике Бозе — Эйнштейна*. Однако здесь дело не в новом виде статистики, поскольку, как мы теперь знаем, априорные вероятности всегда пропорциональны числу рассматриваемых стационарных состояний полной системы. Поэтому мы предпочитаем говорить о статистике симметричных состояний. Ее следует применять к тем материальным частицам, которые обладают симметричными состояниями, например к α-частицам. Для частиц, подчиняющихся принципу запрета, соответствующие статистические выводы были получены Ферми [100] и независимо Дираком [100], который уже использовал в своих рассуждениях антисимметричные собственные функции. Поэтому часто говорят также *о статистике Ферми — Дирака*; но мы предпочитаем говорить о статистике антисимметричных состояний [101].

Мы обсудим здесь еще одно применение обоих видов статистики, так как его можно сформулировать, не затрагивая вопросов теории теплоты. Речь идет о флуктуациях числа частиц и энергии в выделенном объеме для рассматриваемой здесь совокупности N свободных частиц, скорости которых находятся в заданном интервале. Обсудим сначала более простые соотношения для числа частиц. Вводя для трех пространственных координат n-й частицы сокращенное обозначение x_r, находим, что число значений координат x_r, лежащих в рассматриваемом объеме v, по которому

---

[99] См. прим. 94.

[100] См. прим. 94.

[101] О дальнейших термодинамических следствиях и применениях см.: *L. Brillouin*. Die Quantenstatistik. Berlin, 1931. (Русск. перев.: *Л. Бриллюэн*. Квантовая статистика. М., ОНТИ, 1934.— *Ред.*); далее, *P. Jordan*. Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig, 1933.

производится интегрирование, выражается формулой

$$n(x_1, \ldots, x_N) = \sum_{r=1}^{N} \int_v d^3x \delta(x - x_r). \qquad (14.19)$$

Далее, если $U(x_1, \ldots, x_r)$ обозначает собственную функцию, имеем:

$$\bar{n} = \int n(x_1, \ldots, x_N) \, |U(x_1, \ldots, x_N)|^2 dx_1 \ldots dx_N,$$

$$\overline{n^2} = \int n^2(x_1, \ldots, x_N) \, |U(x_1, \ldots, x_N)|^2 dx_1 \ldots dx_N.$$

Здесь интегралы можно вычислить. Рассматривая группу из Z состояний, причем Z — большое число и каждое состояние полной системы в группе считается равновероятным, и ограничиваясь для простоты случаем, когда выделенный объем v мал по сравнению с общим объемом, получаем при $z = Zv/V$ известный результат [102]:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = \bar{n} + \frac{\overline{n^2}}{z} \quad \text{для симметричных состояний,} \qquad (14.20\text{а})$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = \bar{n} - \frac{\overline{n^2}}{z} \quad \text{для антисимметричных состояний,} \qquad (14.20\text{б})$$

для независимых же частиц, как известно, $\overline{(\Delta n)^2} = n$. Следует заметить, что при этом мы пренебрегаем величинами порядка $1/z$ по сравнению с вы писанными здесь членами.

Рассмотрение вопроса об энергии в выделенном объеме требует некоторой осторожности, так как знание импульса частицы влечет за собой неопределенность в значении ее координат. В то время как змерение числа частиц в некотором объеме можно произвести, просто определяя значения координат всех частиц, лежащие между заданными пределами, для измерения энергии выделяемый объем необходимо ограничивать стенками (потенциальными барьерами) или с помощью каких-либо иных внешних воздействий. Энергия выделенного объема после такого воздействия будет тогда в основном совпадать с энергией, находившейся до воздействия в объеме, границы которого определены с точностью до величины порядка длины волны волн материи. Только в случае, если размеры выделенного объема велики по сравнению со средней длиной этих волн, вопрос об энергии внутри этого объема вообще имеет смысл. По Гейзенбергу [103], это необходимо учитывать, если мы хотим избежать особенностей, появляющихся, например, при записи энергии выделенного объема в виде:

$$\hat{E} = \frac{1}{2m} \sum_r \hat{p}_r D(\hat{x}_r) \hat{p}_r, \qquad D(x) \int_v \delta(x - x') d^3x'.$$

---

[102] За вычисления по этому методу я приношу благодарность Р. Пайерлсу.
[103] *W. Heisenberg*. Sitzungsber. Leipzig. Akad. math.-phys. Kl., 1931, 83, 3.

Эти особенности, однако, исчезают, если функцию $D\ (x)$ заменим некоторой непрерывной функцией, т. е. введем весовую функцию, которая вне рассматриваемой области v убывает до нуля хотя и круто, но непрерывно:

$$\int\limits_v G(x')\,\delta(x-x')\,d^3x = G(x).$$

Для энергии тогда получим

$$E = \frac{1}{2m}\sum_r \hat{p}_r G(\hat{x}_r)\,\hat{p}_r.$$

По аналогии с (14.20) имеем далее:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{2m}p^2\bar{E} + \frac{\overline{E^2}}{z} \quad \text{для симметричных состояний,} \qquad (14.21\text{а})$$

$$\overline{(\Delta E^2)} = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{2m}p^2\bar{E} - \frac{\overline{E^2}}{z} \quad \text{для антисимметричных состояний.} \qquad (14.21\text{б})$$

Рассмотрим еще своеобразный математический метод, развитый Иорданом и Клейном [104] (для случая симметричных состояний) и Иорданом и Вигнером [105]; этот метод можно назвать вторичным квантованием волн в обычном трехмерном пространстве. Он основан на аналогии между материальными частицами с симметричными состояниями, с одной стороны, и световыми квантами — с другой. Сомнительно, чтобы эта аналогия действительно имела глубокий физический смысл. Известно ведь, что все результаты волновой механики можно получить и не прибегая к этому методу. Однако мы приводим его здесь по крайней мере как вычислительный метод.

В § 9 мы описывали посредством $\overset{*}{c}_n c_n$ вероятность того, что частица находится в состоянии, отвечающем собственной функции $u_n(x)$. Теперь введем (зависящие от времени) операторы (матрицы) $\hat{a}_n^*$ и $\hat{a}_n$, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$\hat{a}_n\hat{a}_m^* - \hat{a}_m^*\hat{a}_n = \begin{cases} 0 & \text{для} \quad n \neq m, \\ 1 & \text{для} \quad n = m, \end{cases} \qquad (14.22\text{а})$$

в то время как

$$\hat{a}_n\hat{a}_m - \hat{a}_m\hat{a}_n = 0, \qquad \hat{a}_n^*\hat{a}_m^* - \hat{a}_m^*\hat{a}_n^* = 0. \qquad (14.22\text{а}')$$

При этом $\hat{a}^*$ всегда обозначает оператор, эрмитово сопряженный оператору $\hat{a}$. Далее нетрудно видеть, что собственными значениями оператора

$$\hat{a}_m^*\hat{a}_m = \hat{N}_m \qquad (14.23)$$

являются целые числа 0, 1, 2,... Записывая $\hat{N}_m$ в виде диагональной матрицы, нахо-

---

[104] *P. Jordan, O. Klein.* Z. Phys., 1927, **45**, 751.
[105] *P. Jordan, E. Wigner.* Z. Phys., 1928, **47**, 631.

дим для матриц $\hat{a}_m^*$ и $\hat{a}_m$ следующие значения элементов:

$$(\hat{a}_m^*)_{N_m N_m'} = \begin{cases} \sqrt{N_m} & \text{при } N_m' = N_m - 1, \\ 0 & \text{в остальных случаях;} \end{cases} \tag{14.24а}$$

$$(\hat{a}_m)_{N_m N_m'} = \begin{cases} \sqrt{N_m + 1} & \text{при } N_m' = N_m + 1, \\ 0 & \text{в прочих случаях.} \end{cases} \tag{14.24а'}$$

Таким образом, $\hat{a}_m^*$ как оператор, действующий на функцию $f(N_m)$, переводит ее в $\sqrt{N_m + 1}\, f(N_m + 1)$, в то время как оператор $\hat{a}_m$ переводит эту функцию в $\sqrt{N_m}\, f(N_m - 1)$. Полагая

$$\hat{a}_m^* = \sqrt{\hat{N}_m}\, \Delta_m^*, \qquad \hat{a}_m = \Delta_m \sqrt{\hat{N}_m}, \tag{14.25}$$

где [106]

$$\Delta_m^* \Delta_m = 1, \tag{14.26}$$

получаем:

$$\begin{aligned} \Delta f(N_m) &= f(N_m - 1), \\ \Delta^* f(N_m) &= f(N_m + 1). \end{aligned} \tag{14.27}$$

Совершенно аналогичные перестановочные соотношения, по Иордану и Вигнеру, можно вывести для частиц с антисимметричными состояниями, когда значениями N_m могут быть только 0 и 1. Следуя эти авторам, полагаем:

$$\hat{a}_n \hat{a}_m^* + \hat{a}_m^* \hat{a}_n = \begin{cases} 0 & \text{для} \quad n \neq m, \\ 1 & \text{для} \quad n = m; \end{cases} \tag{14.22б}$$

$$\hat{a}_n \hat{a}_m + \hat{a}_m \hat{a}_n = 0, \qquad \hat{a}_n^* \hat{a}_m^* + \hat{a}_m^* \hat{a}_n^* = 0 \text{ для } m \neq n, \tag{14.22б'}$$

причем опять

$$\hat{a}_n^* \hat{a}_n = \hat{N}_n. \tag{14.23}$$

Теперь матрицы приобретают вид:

$$(a_n^*)_{1,0} = \varepsilon_n, \qquad (a_n)_{0,1} = \varepsilon_n, \qquad (a_n^*)_{N_n N_n'} = (a_n)_{N_n N_n'}, \tag{14.24б}$$

причем $\varepsilon_n = \pm 1$, а знак зависит от n и должен быть еще определен. С этой целью мы представим себе, что состояния n расположены в некоторой определенной последовательности. Тогда можно положить

$$\varepsilon_n = \prod_{m \leqslant n} (1 - 2N_m). \tag{14.28}$$

Это выражение равно +1 или −1 в зависимости от того, четным или нечетным оказывается число занятых состояний, лежащих перед рассматриваемым состоянием. Тогда

---

[106] Чтобы условие (14.26) выполнялось тождественно, часто пишут

$$\Delta_m = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\Theta_m\right),$$

надо положить:

$$\hat{a}_n^* f(N_1 \ldots 0_n \ldots) = \varepsilon_n (N_1 \ldots 0_n \ldots) f(N_1 \ldots 1_n \ldots) = = -\varepsilon_n (N_1 \ldots 1_n \ldots) f(N_1 \ldots 1_n \ldots), \quad (14.29)$$

$$\hat{a}_n^* f(N_1 \ldots 1_n \ldots) = 0,$$
$$\hat{a}_n f(N_1 \ldots 0_n \ldots) = 0,$$
$$\hat{a}_n f(N_1 \ldots 1_n \ldots) = \varepsilon_1 (N_1 \ldots 0_n \ldots) f(N_1 \ldots 0_n \ldots) = = -\varepsilon_n (N_1 \ldots 1_n \ldots) f(N_1 \ldots 0_n \ldots). \quad (14.29')$$

От операторов $\hat{a}_n$, $\hat{a}_n^*$ нетрудно перейти к самим ψ-функциям в соответствии с соотношениями:

$$\hat{\psi}(q) = \sum_n \hat{a}_n(t)\, u_n(q), \qquad \hat{\psi}^*(q) = \sum_n \hat{a}_n^*(t)\, u_n^*(q), \quad (14.30)$$

где q — пространственные и спиновые координаты, а u_n и u_n^* — обыкновенные числа, образующие ортогональную нормированную систему. Благодаря последнему обстоятельству $\hat{\psi}$ удовлетворяет перестановочным соотношениям, аналогичным (14.22а, б):

$$\hat{\psi}(q)\,\hat{\psi}^*(q') \mp \hat{\psi}^*(q')\,\hat{\psi}(q) = \delta(q - q^1)\,\hat{1}, \quad (14.31)$$

$$\hat{\psi}^*(q)\,\hat{\psi}^*(q') \mp \hat{\psi}^*(q')\,\hat{\psi}^*(q) = 0, \qquad \hat{\psi}(q)\,\hat{\psi}(q') \mp \hat{\psi}(q')\,\hat{\psi}(q) = 0. \quad (14.31')$$

Здесь верхний знак отвечает симметричным, а нижний — антисимметричным состояниям. Сокращенное обозначение $\delta(q - q')$ заменяет $\delta(x - x')\delta_{\mu\mu'}$, причем $\delta_{\mu\mu'}$ — обычный δ-символ для дискретных спиновых координат.

В качестве примера этот метод можно прежде всего применить к вычислению флуктуаций энергии и плотности, для чего следует построить

$$n = \sum_{s_3} \int_v \hat{\psi}\,\hat{\psi}^*\, d^3x,$$

$$E = \sum_{s_3} \int_v \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial x} \frac{\partial \hat{\psi}^*}{dx}\, d^3x,$$

и образовать средние значения (математические ожидания) n, n^2 и E, E^2 для рассматриваемой группы состояний. Результат оказывается такой же, как и при вычислении в конфигурационном пространстве [107].

Это — частный случай *общей эквивалентности метода квантованных собственных колебаний и метода конфигурационного пространства*, которая, как показали названные выше авторы, распространяется даже на проблему взаимодействующих тождественных частиц. Пусть оператор Гамильтона будет

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_r \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \sum_r V_r(q_r) + \sum_{r<s} \Omega(q_r, q_s) \right]. \quad (14.32)$$

---

[107] В рассматриваемом методе плотность энергии свободных материальных частиц формально аналогична плотности энергии колеблющейся струны с квантованными колебаниями. Флуктуационные свойства этой последней системы были изучены еще в работе: *M. Born*, *N. Heisenberg*, *P. Jordan*. Z. Phys., 1925, 35, 557.

Внешние силы представлены здесь потенциалом $V(q_r)$, тогда как функции Ω описывают взаимодействие между парами частиц. Например, в случае кулоновских электростатических сил $H_{rs} = e^2/r_{rs}$; имея в виду дальнейшие обобщения на случай магнитного взаимодействия между частицами, допускаем, что V и Ω могут зависеть также от спиновых координат. Если бы $\rho(q) = \psi^*(q)\,\psi(q)$ можно было рассматривать как классическую плотность заряда, то для энергии взаимодействия частиц r и s мы имели бы классическое выражение

$$\iint dq_r dq_s \Omega(q_r, q_s)\,\rho(q_r)\,\rho(q_s).$$

По аналогии с этим оператор Гамильтона следует определить выражением

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\sum_{s_{3r}}\int\left[\hbar^2 \frac{\partial\hat{\psi}^*}{\partial x_r}\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial x_r} + V(q_r)\hat{\psi}^*\hat{\psi}\right]d^3x_r + \\ + \sum_{s_{3r},\, s_{3s}} \iint \hat{\psi}^*(q')\,\hat{\psi}^*(q)\,\Omega(q, q')\,\hat{\psi}(q')\,\hat{\psi}(q)\,dq_r\,dq_s, \qquad (14.32')$$

где $\hat{\psi}^*$, $\hat{\psi}$ — только что применявшиеся операторы, выражаемые в свою очередь по формулам (14.30) через операторы $\hat{a}_r^*$ и $\hat{a}_s^*$, возникающие при разложении ψ по подходящей ортогональной системе. Вводя числа заполнения частиц N_n в определяемых этой системой состояниях n в качестве новых переменных волновой функции $\Phi(N_1, N_2, \ldots, t)$, на которую действует оператор, определяемый формулой (14.32′), запишем волновое уравнение в виде

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \hat{H}\Phi(N_1, N_2, \ldots, t). \qquad (14.33)$$

Оказывается, что следствия из этого волнового уравнения полностью совпадают со следствиями из волнового уравнения в конфигурационном пространстве, соответствующего оператору (14.32). Это справедливо для частиц как с симметричными, так и с антисимметричными состояниями [108]. Для этого совпадения существенное значение имеет последовательность сомножителей в (14.32).

Если имеется несколько различных сортов частиц (например, электроны и протоны), то для каждого сорта частиц можно ввести особый оператор $\hat{\psi}$, причем $\hat{\psi}$-операторы, соответствующие разным сортам частиц, коммутативны.

В этом и заключается, в кратком изложении, метод квантованных собственных колебаний. Следует подчеркнуть, что наряду с формальной математической аналогией между переходом от величин p, q классической механики материальной точки к операторам волновой механики $\hat{p}$, $\hat{q}$, с одной стороны, и переходом от функций в обычном пространстве ψ^*, ψ к операторам $\hat{\psi}^*$, $\hat{\psi}$ — с другой, имеется и существенное различие. В самом деле, уже функции ψ^*, ψ представляют собой символические величины, сами непосредственно ненаблюдаемые и содержащие квант действия.

---

[108] Кроме цитированных работ, доказательство см. также в работе В. А. Фока (Z. Phys., 1932, 75, 622) и в книге: *W. Heisenberg.* Die physikalische Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig, 1930. (Русск. перев.: *В. Гейзенберг.* Физические принципы квантовой теории. М.— Л., 1932.— *Ред.*).

§ 15. Рассмотрение процессов излучения с помощью принципа соответствия

Как известно, исторически процесс испускания света сыграл важную роль в развитии Гейзенбергом матричной теории, поскольку матричные элементы электрического момента атома по непосредственной аналогии с классической электродинамикой были прямо связаны с электрическим полем света, излучаемого при соответствующих переходах. Борн, Гейзенберг и Иордан[109] затем применили этот формальный аппарат к явлениям дисперсии. Соответствующее рассмотрение на основе волновой механики было проведено Клейном[110]. При этом, однако, оказалось, что при вычислении зависимости испускаемого излучения от электрического момента атома приходится вводить особые правила, по-видимому, не вытекающие из общих принципов квантовой механики. Недостаток этот был устранен только в последовательной квантовомеханической теории световых волн, развитой Дираком. Но так как эта последовательная теория сама приводит к серьезным трудностям, связанным с проблемой строения электрона, то известный интерес представляет и первоначальный способ рассмотрения, стоящий вследствие отказа от квантования электромагнитного поля ближе к соответствующей классической теории. Мы сформулируем этот способ таким образом, чтобы обеспечить по возможности непосредственный перенос в теорию излучения Дирака всех рассуждений и выводов. При этом вначале мы не будем делать ограничивающих предположений о числе электронов в атоме и о величине отношения длины волны к размерам атома.

Рассмотрим сначала *классически* систему частиц, относительно которых мы располагаем определенными статистическими данными. Именно, пусть нам известны для каждой конфигурации координат частиц $x_k^{(a)}$ ($k = 1, 2, 3$; $a = 1, \ldots, N$) в интервале $dx_k^{(a)}$ вероятность этой конфигурации $\rho\,(x_k^{(1)}, \ldots, x_k^{(N)};\, t)$ и соответствующий средний ток $i_k^{(a)}\,(x_l^{(1)}, \ldots\, x_l^{(N)};\, t)$ частицы (a). Тогда усредненные по координатам прочих частиц значения плотности и тока частицы (a) в пространственной точке $x_k^{(a)}$ в момент времени t будут определяться формулами:

$$\bar{\rho}^{(a)} = \int \rho d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(a-1)} d^3x^{(a+1)} \ldots d^3x^{(N)}, \qquad (15.1)$$

$$\bar{i}_k^{(a)} = \int i_k^{(a)} d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(a-1)} d^3x^{(a+1)} \ldots d^3x^{(N)}.$$

Средние значения скалярного потенциала Φ_0 и векторного потенциала Φ_k в точке наблюдения P с координатами x_P в момент времени t, согласно классической электродинамике, как известно, будут:

$$\Phi_0\,(x_P;\, t) = \sum_{a=1}^{N} \int \frac{\bar{\rho}^{(a)}\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right)}{r_{PQ}}\, d^3x_Q^{(a)}, \qquad (15.2)$$

[109] *M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan.* Z. Phys., 1926, 35, 557.
[110] *O. Klein.* Z. Phys., 1927, 41, 407.

$$\Phi_k(x_P;\, t) = \sum_{a=1}^{N} \int \frac{\bar{i}_k^{(a)}\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right)}{r_{PQ}}\, d^3x_Q^{(a)}. \tag{15.2}$$

Эти выражения упрощаются, если мы будем считать, что расстояния точки наблюдения P от точки источника Q велики по сравнению с размерами области, в которой $\bar{\rho}^{(a)}$ и $\bar{i}_k^{(a)}$ заметно отличаются от нуля, т. е., короче говоря, по сравнению с размерами системы. Для точек P в волновой зоне, рассмотрением которой мы в основном и ограничимся в этом параграфе, мы можем, вводя расстояние R_P от внешней точки до фиксированной точки O, сделать известную подстановку

$$r_{PQ} = R_P - (\mathbf{x}_Q \mathbf{n}), \tag{15.3}$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор направления от O к P, а $\mathbf{x}_Q$ — радиус-вектор, проведенный из O в Q. Затем мы ограничимся в этой волновой зоне членами, пропорциональными $1/R_P$, как в выражениях для потенциалов, так и в вытекающих отсюда выражениях для напряженности поля. Тогда из (15.2) и (15.3) получим:

$$\begin{aligned} \Phi_0(x_P;\, t) &= \frac{1}{R_P} \sum_{a=1}^{N} \int \bar{\rho}^{(a)}\left(x_Q;\, t - \frac{R_P}{c} + \frac{1}{c}(\mathbf{x}_Q\mathbf{n})\right) d^3x_Q^{(a)}, \\ \Phi_k(x_P;\, t) &= \frac{1}{R_P} \sum_{a=1}^{N} \int \frac{1}{c}\, \bar{i}_k^{(a)}\left(x_Q;\, t - \frac{R_P}{c} + \frac{1}{c}(\mathbf{x}_Q\mathbf{n})\right) d^3x_Q^{(a)}. \end{aligned} \tag{15.4}$$

Переходя к напряженности поля, мы должны учесть, что при дифференцировании по $(x_P)_k$ в рассматриваемом приближении величину R_P следует считать постоянной, в результате чего в волновой зоне из соотношения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_{k,\,P}} \int f\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right) d^3x_Q &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \int f\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right) \frac{\partial r_{PQ}}{\partial x_{k,\,P}}\, d^3x_Q = \\ &= +\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} \int f\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right) \frac{\partial r_{PQ}}{\partial x_{k,\,Q}}\, d^3x_Q \end{aligned}$$

в соответствии с (15.3) имеем

$$\frac{\partial}{\partial x_{k,\,P}} \int f\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right) d^3x_Q = -\frac{1}{c}\, n_k \frac{\partial}{\partial t} \int f\left(x_Q;\, t - \frac{r_{PQ}}{c}\right) d^3x_Q.$$

Для тех частей напряженностей поля, которые пропорциональны $1/R_P$, затем найдем

$$\begin{aligned} \mathscr{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial t} - \operatorname{grad} \Phi_0 = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial t} + \mathbf{n}\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_0}{\partial t}, \\ \mathscr{H} &= \operatorname{rot} \mathbf{\Phi} = -\left[\mathbf{n} \times \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial t}\right]. \end{aligned} \tag{15.5}$$

В то время как вектор $\mathscr{H}$ перпендикулярен $\mathbf{n}$, электрическое поле $\mathscr{E}$ на первый взгляд кажется имеющим продольную, т. е. параллельную $\mathbf{n}$, составляющую. Однако из уравнений непрерывности для $\bar{i}_k^{(a)}$ и $\bar{\rho}^{(a)}$ легко вывести соотношение, справедливое для волновой зоны [111]:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_0}{\partial t} = \frac{1}{c}\left(\mathbf{n}\,\frac{\partial \mathbf{\Phi}}{\partial t}\right). \tag{15.6}$$

Из этого соотношения следует, что продольная составляющая электрического поля в волновой зоне обращается в нуль:

$$(\mathscr{E}\mathbf{n}) = 0. \tag{15.6'}$$

[Это значит, что $(\mathscr{E}\mathbf{n})$ убывает быстрее, чем $1/R_P$.] Поэтому, вводя поперечную составляющую векторного потенциала

$$\mathbf{\Phi}_{\text{тр}} = \mathbf{\Phi} - \mathbf{n}(\mathbf{n}\mathbf{\Phi}) = \frac{1}{R_P}\sum_{a=1}^{N}\frac{1}{c}\int \mathbf{i}_{\text{тр}}\left(x_Q;\ t - \frac{R_P}{c} + \frac{1}{c}\,(\mathbf{x}_Q\mathbf{n})\right) d^3x_Q^{(a)}, \tag{15.7}$$

соотношения (15.5) можно в соответствии с (15.6) записать также в виде:

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{\Phi}_{\text{тр}}}{\partial t}, \qquad \mathscr{H} = -\left[\mathbf{n}\times\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{\Phi}_{\text{тр}}}{\partial t}\right] = [\mathbf{n}\times\mathscr{E}]. \tag{15.8}$$

Вектор Пойнтинга принимает вид

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathscr{E}\times\mathscr{H}] = \frac{c}{4\pi}\mathbf{n}\mathscr{E}^2 = \frac{c}{4\pi}\mathbf{n}\mathscr{H}^2. \tag{15.9}$$

Теперь мы пришли к вопросу о том, как перенести эти результаты классической теории в квантовую механику. Ведь в квантовой механике всякое состояние системы принципиально описывается статистически, а именно с помощью какого-либо решения

$$\psi(x_1\ldots x_{3N};\,t) = \sum_n c_n u_n(x_1\ldots x_{3N};\,t)$$

соответствующего волнового уравнения, причем функции u_n образуют некоторую нормированную ортогональную систему частных решений этого уравнения. На первый взгляд могло бы показаться, что надо просто подставить это значение ψ в выражение для тока $\mathbf{i}$, билинейное относительно ψ^* и ψ, и потом образовать $\mathbf{\Phi}_{\text{тр}}$ и $\mathscr{E}$, $\mathscr{H}$ по формулам (15.7) и (15.8), в результате чего мы нашли бы средние значения (математические ожидания) потенциала и напряженностей поля в некоторой точке.

---

[111] Это связано с тем, что вследствие уравнения непрерывности выражения (15.2), как известно, вообще удовлетворяют условию

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_0}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{\Phi} = 0,$$

которое в волновой зоне переходит в (15.6).

Но измерение излучения, испущенного системой, никогда не сводится к определению среднего значения напряженности поля. Последнее обращается в нуль для стационарного состояния, в котором $\mathbf{i}$ не зависит от времени. *Речь идет всегда о нахождении средних значений выражений, квадратичных по напряженностям поля.* Позднее мы увидим даже, что в процессах, в которых интенсивность света мала и в которых участвует лишь небольшое строго определенное число квантов света, сами напряженности поля следует всегда считать неизмеримыми (отвлекаясь от тривиального утверждения, что усредненное по времени их математическое ожидание равно нулю). Заметим, что можно измерять не только усредненные по времени квадраты напряженностей поля в некоторой точке пространства, но и усредненные по времени квадраты амплитуд любых фурье-компонент $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$, поскольку фотопластинки, ионизационные камеры, поглощающие атомы и другие средства регистрации света по-разному реагируют на колебания различной частоты. При этом мы имеем в виду разложение $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$ в ряд Фурье *по времени*:

$$\mathscr{E}(x_P; t) = \sum_{\omega} \mathscr{E}(\omega; x_P)\, e^{i\omega t},$$

$$\mathscr{H}(x_P; t) = \sum_{\omega} \mathscr{H}(x_P; \omega)\, e^{i\omega t},$$

причем в некоторых случаях сумма должна быть заменена интегралом, а амплитуды для ω и $-\omega$ являются комплексно-сопряженными:

$$\mathscr{E}(-\omega) = \mathscr{E}^*(\omega), \qquad \mathscr{H}(-\omega) = \mathscr{H}^*(\omega).$$

Насколько точно можно определить пространственную зависимость средних величин $\mathscr{E}_\omega^2$ с помощью измерений, мы пока рассматривать не будем; во всяком случае при некоторых условиях это можно сделать для пространственных областей, размеры которых малы по сравнению с длиной волны света, что известно, например, из опытов со стоячими световыми волнами.

Поскольку выражение для тока $\mathbf{i}$ билинейно по ψ и ψ^*, математическое ожидание всякой величины F, линейной относительно компонент поля, можно представить в виде

$$F(x_P; t) = \sum_{n, m} c_n^* F_{n, m}(x_P; t)\, c_m, \tag{15.10}$$

где $F_{n,m}$ — матричные элементы, получаемые при подстановке $\psi^* = \overset{*}{v}_n$ и $\psi = v_m$ в выражение для $\mathbf{i}$. Тогда, как показано в § 9, математическое ожидание F^2 будет

$$(F^2) = \sum_{n, m} c_n^* (F^2)_{n, m}(x_P;\ t)\, c_m = \sum_{n, m} c_n^* \sum_{l} F_{n, l}(x_P; t)\, F_{l, m}(x_P; t)\, c_m.$$

Далее, усредненное по времени математическое ожидание (F^2) имеет вид

$$(\overline{F^2}) = \sum_n c_n^* \sum_l \sum_\omega F_{n,l}(\omega; x_P) F_{l,m}(-\omega; x_P) c_m = \sum_n c_n^* \sum_l \sum_{\omega>0} [F_{n,l}(\omega; x_P) \times \times F_{l,m}(-\omega; x_P) + F_{n,l}(-\omega; x_P) F_{l,m}(\omega; x_P)] c_m. \qquad (15.11)$$

Здесь при рассмотрении в духе принципа соответствия появляется известная двузначность, так как матричные элементы $F_{n,m}(\omega;\ x_P)$ не обязаны быть эрмитовыми, а в общем случае лишь удовлетворяют соотношению

$$F^*_{n,m}(\omega) = F_{m,n}(-\omega). \qquad (15.12)$$

Эта двузначность устраняется с помощью сформулированного Клейном особого правила, смысл которого в пределах такого способа рассмотрения остается неясным; однако оно необходимо, чтобы получить согласие с опытом или даже с законом сохранения энергии в каждом отдельном акте излучения или рассеяния. Для волновой зоны, т. е. для области, расположенной вне самой излучающей или рассеивающей системы, это правило формулируется следующим образом. *Правило I*: каждую рассматриваемую величину F надо расщепить на $F^{(+)}$ и $F^{(-)}$ по формулам [112]:

$$\hat{F} = \hat{F}^{(+)} + \hat{F}^{(-)}, \qquad (15.13)$$

$$\hat{F}^{(+)} = \sum_{\omega>0} \hat{F}(\omega; x_P) e^{i\omega t},$$
$$\hat{F}^{(-)} = \sum_{\omega<0} \hat{F}(\omega; x_P) e^{+i\omega t} = \sum_{\omega>0} \hat{F}(-\omega;\ x_P) e^{-i\omega t}, \qquad (15.14)$$

так что

$$F^{(+)}_{n,m} = \sum_{\omega>0} F_{n,m}(\omega; x_P) e^{i\omega t},$$
$$F^{(-)}_{n,m} = \sum_{\omega<0} F_{n,m}(\omega; x_P) e^{i\omega t} = \sum_{\omega>0} F_{n,m}(-\omega; x_P) e^{-i\omega t}, \qquad (15.14')$$

и заменить усредненное по времени математическое ожидание классической величины F^2 на среднее значение величины $2F^+ F^-$ [113]

$$(\overline{\hat{F}^2}) \to 2(\overline{\hat{F}^+\hat{F}^-}) \qquad (15.15)$$

и соответственно

$$\hat{F}(\omega)\hat{F}(-\omega) + \hat{F}(-\omega)\hat{F}(\omega) \to 2\hat{F}(\omega)\hat{F}(-\omega) = = 2\sum_{n,m} c_n^* \sum_l F_{n,l}(\omega) F_{l,m}(-\omega) c_m. \qquad (15.15')$$

---

[112] Мы опускаем $\hat{F}^{(0)} = \hat{\overline{F}}$, так как статистические поля нас здесь не интересуют.
[113] По этому поводу см. также *G. C. Wick*. Phys. Rev., 1950, 80, 268.

Это правило одинаковым образом применяется и при излучении, и при рассеянии, причем в первом случае в качестве v_n нужно брать ортогональные решения волнового уравнения невозмущенной системы, а во втором — ортогональные решения [114] для системы, возмущенной внешним излучением. Какая именно (зависящая от времени) ортогональная система берется, остается пока совершенно произвольным.

В качестве примера применения этих общих соображений рассмотрим подробнее испускание света, выбрав v_n в виде экспоненциально зависящих от времени решений, соответствующих стационарным состояниям невозмущенной системы:

$$u_n(x_1, \ldots, x_{3N})\, e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}.$$

Тогда матричные элементы поперечных составляющих векторного потенциала испущенного света в соответствии с формулой (15.7) будут

$$(\Phi_{\text{тр}})_{n,m} = \frac{e^{i\nu_{n,m}t}}{R}\,\frac{(-e)}{c}\sum_{a=1}^{N}\int \bar{\mathbf{i}}_{\text{тр}}^{(a)}(u_n^*, u_m)\, e^{i(\mathbf{k}_{m,n}\mathbf{x}^{(a)})}\, d^3x^{(a)}. \tag{15.16}$$

Мы ввели здесь частоту излучения

$$\nu_{n,m} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tag{15.17}$$

и волновой вектор испущенного света

$$\mathbf{k}_{n,m} = \frac{\nu_{n,m}}{c}.$$

Множитель $(-e)$, равный заряду электрона, добавлен для того, чтобы при нормированных на единицу решениях выражение для $\mathbf{i}$, введенное ранее, сохраняло смысл потока частиц. Предполагая для простоты, что постоянное статическое магнитное поле отсутствует, мы в соответствии с (4.18) и (5.14) получаем

$$\mathbf{i}_k^{(a)}(u_n^*, u_m) =$$
$$= \frac{\hbar}{2m}\int d^3x^{(1)}d^3x^{(2)}\ldots d^3x^{(a-1)}d^3x^{(a+1)}\ldots d^3x^{(N)}\,\frac{1}{i}\left(u_n^*\frac{\partial u_m}{\partial x_k^{(a)}} - u_m\frac{\partial u_n^*}{\partial x_k^{(a)}}\right). \tag{15.18}$$

В релятивистской теории следует применять другое выражение для тока, но соотношение (15.16) остается справедливым и там. Подставляя (15.18) в (15.16), убеждаемся, что матрица $(\Phi_{\text{tr}})_{n,m}$ эрмитова, причем существенно, что берутся поперечные составляющие.

---

[114] В соответствии с § 8 свойства ортогональности и нормированности системы решений волнового уравнения сохраняются с течением времени также и для зависящих от времени функций Гамильтона, если только эти функции вещественны.

В соответствии с (15.16) расщепление Φ на Φ^+ и Φ^- оказывается очень простым, а именно:

$$\begin{aligned}
(\Phi_{\text{тр}})^{+}_{n,m} &= (\Phi_{\text{тр}})_{n,m} && \text{для} \quad \nu_{n,m} > 0 \ (E_n > E_m),\\
(\Phi_{\text{тр}})^{(+)}_{n,m} &= 0 && \text{для} \quad \nu_{n,m} < 0 \ (E_n < E_m),\\
(\Phi_{\text{тр}})^{(-)}_{n,m} &= 0 && \text{для} \quad \nu_{n,m} > 0 \ (E_n > E_m),\\
(\Phi_{\text{тр}})^{(-)}_{n,m} &= (\Phi_{\text{тр}})_{n,m} && \text{для} \quad \nu_{n,m} < 0 \ (E_n < E_m).
\end{aligned} \tag{15.19}$$

Таким образом, вводя сокращенное обозначение

$$C_{n,m} = \frac{\hbar}{2m} i\nu_{n,m} \int d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(N)} \sum_{a=1}^{N} e^{i\mathbf{k}_{n,m}\mathbf{x}^{(a)}} \frac{1}{i} \left(u_n^* \frac{\partial u_m}{\partial \mathbf{x}^{(a)}_{\text{тр}}} - u_m \frac{\partial u_n^*}{\partial \mathbf{x}^{(a)}_{\text{тр}}} \right), \tag{15.20}$$

мы в соответствии с формулами (15.9) и (15.16), (15.18) и (15.19) на основании правила (15.15) получаем для энергии, излучаемой в единицу времени в телесном угле $d\Omega$ в направлении $\mathbf{n}$, следующее выражение:

$$S = \frac{c}{4\pi} \sum_m 2\, [\mathscr{E}^{(+)} \times \mathscr{H}^{(-)}]_{m;\,m} = \mathbf{n}\, \frac{e^2}{c^3} \frac{1}{4\pi}\, 2 \sum_{m(E_m < E_n)} |C_{n,m}|^2. \tag{15.21}$$

Это и есть испущенная энергия, если вначале было только одно состояние n. То обстоятельство, что суммирование здесь производится только по тем состояниям m, для которых $E_m < E_n$, обусловлено особым правилом (15.15); если бы мы взяли также $[\mathscr{E}^{(-)} \times \mathscr{H}^{(+)}]$, то в противоречии с законом сохранения энергии получили бы излучение, соответствующее переходам в состояния с энергией, большей, чем энергия начального состояния.

Если вначале имеется не одно-единственное стационарное состояние, а целый волновой пакет

$$\sum_n c_n u_n,$$

то с использованием формул (15.5) нужно образовать

$$|S| = \frac{e^2}{c^3} \frac{1}{4\pi} \sum_{n,m} 2c_n^* \left(\sum_l C_{n,l} C_{l,m} \right) e^{i\nu_{n,m}t} c_m, \tag{15.22}$$

где $E_l < E_n$, $E_l < E_m$. Но при усреднении по времени исчезают все члены, для которых $\nu_{n,m} \neq 0$, т. е. E_n и E_m различны. В вырожденной же системе, конечно, может быть несколько состояний с одной и той же энергией $E_n = E_m$.

Мы упомянем еще, что из (15.20) следует простое правило отбора, выполняющееся строго для сколь угодно коротких длин волн (мультипольное излучение). Если собственные функции как в начальном, так и в конечном состояниях инвариантны относительно вращений, что, согласно § 13, соответствует нулевому моменту импульса, то величины $C_{n,m}$, а с ними и интенсивность излучения, обращаются в нуль. Действительно, если мы будем вращать систему координат вокруг оси, параллельной $\mathbf{k}_{n,m}$, то

подынтегральное выражение будет сохранять свою величину и форму; с другой стороны, вследствие дифференцирования по $\mathbf{x}_{\text{тр}}$ оно преобразуется как вектор (например, при повороте на 90° изменяет свой знак); и то и другое одновременно возможно только при условии $\mathbf{C}_{n,m} = 0$. *Следовательно, переходы, при которых момент импульса J меняется от 0 к 0 при спонтанном излучении, строго запрещены.* Легко видеть, что это справедливо и при учете спина (см. § 13), если под J понимать полный момент, получаемый при сложении орбитального момента и спина. Для одного же результирующего орбитального момента это правило выполняется лишь до тех пор, пока можно пренебрегать взаимодействием орбитального момента со спином.

До сих пор мы не делали никаких предположений о величине отношения размера системы к длине волны испускаемого света. Если это отношение мало́, то собственные функции заметно отличаются от нуля только при малых значениях $(\mathbf{k}_{n,m}\mathbf{x})$, и экспоненциальную функцию $\exp[-i(\mathbf{k}_{n,m}\mathbf{x}^{(a)})]$ тогда целесообразно разложить в степенной ряд. *Последовательные члены этого ряда соответствуют дипольному излучению, квадрупольному излучению и т. д.* В частности, дипольное излучение получается при замене $\exp[-i(\mathbf{k}_{n,m}\mathbf{x}^{(a)})]$ единицей; это равносильно тому, что в (15.7) полностью пренебрегается членом $1/c\,(\mathbf{x}_Q\mathbf{n})$, учитывающим запаздывание во временно́м аргументе тока. Так как между матричными элементами координат $\mathbf{x}_{n,m}$ и тока $\mathbf{i}_{n,m}$ вследствие уравнения непрерывности существует связь

$$i\nu_{n,m}\mathbf{x}_{n,m} = \mathbf{i}_{n,m}$$

[ср. соотношение (4.16′)], то для дипольного излучения формулу (15.20) можно написать также в виде

$$(\mathbf{C}_{n,m})_{\text{дип}} = -i\nu_{n,m}^2\mathbf{x}_{\text{тр}\,n,m}. \qquad (15.23)$$

Следовательно, в соответствии с (15.21)

$$|\mathbf{S}|_{n,\text{дип}} = \frac{e^2}{c^3}\frac{1}{4\pi}\,2\sum_{m(E_m<E_n)}\nu_{n,m}^4\,|\mathbf{x}_{\text{тр}\,n,m}|^2. \qquad (15.24)$$

Это соотношение было первоначально использовано Гейзенбергом для определения матриц.

Аналогичным образом можно трактовать и дисперсию. Только в этом случае сначала необходимо применить теорию возмущений для учета влияния внешнего поля на собственную функцию атома. При этом вычисления можно производить так, как будто мы имеем дело с классическим переменным во времени электромагнитным полем с заданной зависимостью от времени, описываемом его векторным потенциалом $\Phi_k(x, y, z;\ t)$. Разумеется, поле падающей световой волны вовсе не обязано быть классически измеримой величиной, но такой способ рассмотрения оправдывается его успехом, а также квантованием поля излучения, обсуждаемым

в дальнейшем. В случае плоской волны

$$\Phi_k = \varphi_k^+ \exp\,[i(\nu t - \mathbf{kx})] + \varphi_k^- \exp\,[-i(\nu t - \mathbf{kx})], \qquad (15.25)$$

причем

$$\varphi_k^- = (\varphi_k^+)^*, \qquad (15.26)$$

т. е. φ_k^- и φ_k^+ — комплексно-сопряженные величины. Усредненный по времени квадрат напряженности поля есть

$$\overline{\mathscr{E}^2} = \nu^2 2\varphi_k^+\varphi_k^- = 2\nu^2\,|\,\varphi_k\,|^2. \qquad (15.27)$$

Для световых волн скалярный потенциал всегда можно приравнять нулю, а векторный потенциал нормировать согласно условию

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} = 0, \qquad (15.25')$$

т. е. выбрать поперечным. Тогда согласно (15.11) оператор возмущающей функции [115] принимает вид

$$\hat{\Omega} = \frac{1}{2m}\frac{\hbar}{i}\sum_{a=1}^{N}\left[\frac{e}{c}\,2\sum_{k=1}^{3}\Phi_k(x^{(a)})\frac{\partial}{\partial x_k^{(a)}} + \frac{1}{2m}\frac{e^2}{c^2}\sum_{k=1}^{3}\Phi_k^2(x^{(a)})\right].$$

Пусть невозмущенный ток будет

$$\mathbf{i}_{a,\,k}^0 = \frac{\hbar}{2m}\frac{1}{i}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x_k^{(a)}} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k^{(a)}}\right);$$

тогда линейная по Φ_k часть возмущающей функции в матричной форме записывается следующим образом:

$$\Omega_{n,m}^{(1)} = -\frac{e}{c}\left[\sum_{a=1}^{N}\sum_{k=1}^{3}\Phi_k(x^{(a)})\mathbf{i}_k^{(a)}\right]_{n,\,m}. \qquad (15.28)$$

Далее, согласно (15.14) к $\mathbf{i}$ добавляется возмущение, пропорциональное Φ_k [115]:

$$\mathbf{i}_a^{(1)} = \frac{e}{mc}\,\mathbf{\Phi}(x^{(a)})\,\psi^*\psi. \qquad (15.29)$$

Оба добавочных члена — первый в функции Гамильтона, второй в выражении для тока — в соответствии с (15.7) служат причиной появления в векторном потенциале испущенного света матричных элементов, пропорциональных амплитуде падающего света. Члены высших порядков мы здесь не рассматриваем [116]. Следует еще заметить, что выражение

---

[115] Введенный там заряд $e^{(a)}$ или e_k мы заменяем зарядом электрона $(-e)$.

[116] По поводу вычислений, кроме цитированной работы Клейна, см. также, особенно для случая малых длин волн: *I. Waller*. Naturwissenschaften, 1927, 15, 969; Philos. Mag., 1927, 4, 1228.

(15.28) для возмущающей функции сохраняется и в релятивистской теории, хотя оператор тока там другой; напротив, выражение (15.29) в релятивистской теории несправедливо.

Матричные элементы рассеянного излучения, как вытекает из вычисления по теории возмущений и из общей формулы (15.7), имеют, пока речь идет о линейных по потенциалу Φ_k падающей волны выражениях, следующий общий вид:

$$(\Phi_{\text{тр}})'_{n,\,m} = \sum_{k=1}^{3} \{\varphi_k^+ \mathbf{a}_{k;\,n,\,m} \exp\,[i\,(\nu_{n,\,m} + \nu)\,t] + \varphi_k^- \mathbf{b}_{k;\,n,\,m} \exp\,[i\,(\nu_{n,\,m} - \nu)\,t]\}. \tag{15.30}$$

Штрихами здесь отмечены величины, относящиеся к рассеянному излучению, в отличие от падающего. Далее, напряженности поля получаются дифференцированием по времени (и делением на c). Благодаря тому что оператор Гамильтона эрмитов, матрица $(\Phi_{\text{тр}})'_{n,m}$ сама тоже эрмитова, так что [ср. (15.26)]

$$\mathbf{b}_{k;\,n,\,m} = \mathbf{a}^*_{k;\,n,\,m}. \tag{15.31}$$

Иначе говоря, матрица $\hat{\mathbf{a}}_k$ не эрмитова, но $\hat{\mathbf{b}}_k$ — это матрица, эрмитово сопряженная $\hat{\mathbf{a}}_k$.

Применим теперь общее правило (15.15) для вычисления излученной энергии. Если начальное состояние есть n, то с частотой $\nu' = \nu_{n,m} + \nu$ излучается энергия

$$S_n = \frac{c}{4\pi}\nu'^2 2\,|\,\varphi_k\,|^2 \mathbf{a}_{k;\,n,\,m}\,\mathbf{b}_{k;\,n,\,m} = \frac{c}{4\pi}\,\nu'^2 2\,|\,\varphi_k\,|^2\,|\,\mathbf{a}_{k;\,n,\,m}\,|^2,$$

если $$\nu' = \nu_{n,\,m} + \nu > 0; \tag{15.32а}$$

с частотой $\nu' = \nu_{n,m} - \nu$ излучается

$$S_n = \frac{c}{4\pi}\nu'^2 2\,|\,\varphi_k\,|^2 \mathbf{b}_{k;\,m,\,n}\mathbf{a}_{k;\,m,\,n} = \frac{c}{4\pi}\,\nu'^2 2\,|\,\varphi_k\,|^2\,|\mathbf{a}_{k;\,m,\,n}\,|^2, \tag{15.32б}$$

если $$\nu' = \nu_{n,\,m} - \nu > 0.$$

Если бы мы не применяли особого правила для разделения величин на две части: одну, содержащую члены с $e^{i\omega t}$, и вторую, содержащую члены с $e^{-i\omega t}$ $(\omega > 0)$, то состояние m ничем не отличалось бы от состояния n, и мы получили бы для обоих состояний энергию излучения $^1/_2\,(S_n + S_m)$. Однако в частном случае $n = m$, $\nu = \nu'$ наше правило не дает ничего нового, так что случай рассеяния излучения без изменения частоты можно рассматривать и не прибегая к этому правилу.

Что касается общей формы выражений для $\mathbf{a}_{k;\,n,m}$ и обсуждения их, то мы отсылаем к следующей статье этого тома «Handbuch der Physik» [117].

---

[117] *G. Källen.* Quantenelektrodynamik.— In: Handbuch der Physik, Bd. 5, T. 1. Berlin, S. Flügge (Hrsg.), 1958, S. 169—364.— *Ред.*

Остановимся здесь лишь на одном частном, но имеющем принципиальное значение случае, когда частота падающего излучения велика по сравнению с работой выхода электрона из системы. Оказывается, что тогда в (15.30) надо учитывать члены, обусловленные добавком к току (15.29), тогда как дополнительными членами, возникающими вследствие искажения собственных функций под влиянием внешнего возмущения, в этом случае можно пренебречь. Согласно (15.7) первые из названных членов дают для векторного потенциала рассеянного излучения следующую величину:

$$(\Phi_{\text{тр}})'_{n,m} = \frac{e}{mc}\,\varphi^{-}_{\text{тр}} \exp\left[i(\nu_{n,m}+\nu)t\right] \sum_{a=1}^{N} \int \exp\left[-i(\mathbf{K}\mathbf{x}^{(a)}) + i(\mathbf{K}'\mathbf{x}^{(a)})\right] \times$$
$$\times u_n^* u_m d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(N)}, \qquad (15.33)$$

где $\mathbf{K}$ и $\mathbf{K}'$ — волновые векторы падающего и рассеянного света:

$$\mathbf{K} = \frac{\nu}{c}\mathbf{n}, \qquad \mathbf{K}' = \frac{\nu'}{c}\mathbf{n}'.$$

Если мы рассмотрим несколько более общий случай падающего света частоты ν, состоящего из плоских волн различных направлений, с векторным потенциалом

$$\Phi_k = \Phi_k^{+}(x_1, x_2, x_3)\,e^{i\nu t} + \Phi_k^{-}(x_1, x_2, x_3)\,e^{-i\nu t},$$

то вместо (15.33) получим

$$(\Phi_{\text{тр}})_{n,m} = \frac{e}{mc} \exp\left[i(\nu_{n,m}+\nu)t\right] \sum_{a=1}^{N} \Phi^{+}_{\text{тр}}(x_1^{(a)}, x_2^{(a)}, x_3^{(a)}) \exp\left[i(\mathbf{K}'\mathbf{x})\right] \times$$
$$\times u_n^* u_m d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(N)}.$$

Заменяя в силу соотношения полноты все $\mathbf{K}'$ одним-единственным средним значением, мы можем теперь написать для суммарной интенсивности рассеянного в заданном направлении света всех частот ν' следующий результат:

$$S = \frac{1}{4\pi}\overline{\nu'^2}\frac{e^2}{m^2c^2}\,2\int\left|\sum_{a=1}^{N}\Phi^{+}_{\text{тр}}(x_1^{(a)}, x_2^{(a)}, x_3^{(a)}) \exp\left[i(\mathbf{K}'\mathbf{x}^{(a)})\right]\right|^2 \times$$
$$\times u_n^* u_m d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{N}, \qquad (15.34)$$

а для плоской падающей волны

$$S = \frac{1}{4\pi}\overline{\nu'^2}\frac{e^2}{m^2c^2}\,2\int\left|\sum_{a=1}^{N}\exp\left[i(-\mathbf{K}+\mathbf{K}')x^{(a)}\right]\right|^2 u_n^* u_m d^3x^{(1)} \ldots d^3x^{(N)}. \qquad (15.34')$$

Так как в это выражение входит только плотность $\overset{*}{u}_n u_n$ в начальном состоянии n и совсем не входит плотность других состояний, то в пределах применимости этой формулы в принципе возможно измерить распределе-

ние плотности частиц в этом состоянии, применяя, например, сфокусированный свет, интенсивность которого в одной точке пространства много больше, чем в какой-либо другой. Точно так же, исследуя спектральное распределение интенсивности рассеянного света при плоской падающей волне и используя (15.33), мы можем измерить распределение импульса связанной частицы в начальном состоянии. Об этом мы уже говорили в § 2 и 11. Однако пределы применимости рассматриваемых формул и тем самым возможности простого и прямого определения плотности частицы в координатном или импульсном пространстве путем изучения рассеянного излучения все же ограничиваются не учитываемыми здесь релятивистскими поправками. Как только частота рассеянного света становится сравнимой с mc^2/h, возможность *прямого* определения плотности и распределения тока в стационарном состоянии по многим причинам утрачивается.

В предыдущих рассуждениях мы говорили только об испускании и рассеянии света, но не о сопровождающих эти процессы изменениях стационарных состояний атомов. Однако от полной теории необходимо требовать, чтобы она давала также возможность вычислить возрастание во времени вероятности найти атом при излучении в менее возбужденном состоянии. Чтобы установить, в какой мере это возможно, мы снова обратимся к исследованию влияния падающей плоской волны на атом на основе возмущающей функции (15.28), но при этом будем искать уже зависящее от времени решение, при $t = 0$ совпадающее с невозмущенным решением. Это значит, что возмущенную собственную функцию мы представим в виде

$$\psi = \sum_n c_n(t)\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} u_n$$

и разложим коэффициенты в ряд

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \ldots,$$

где $c_n^{(0)}$ не зависит от времени, $c_n^{(1)}$ содержат амплитуду падающей волны линейно, $c_n^{(2)}$ — квадратично и т. д., причем при $t = 0$ коэффициенты $c_n^{(1)}, \ldots$ равны нулю (см. § 10). Тогда получаем

$$c_m^{(1)} = i \sum_n T_{m,\,n} c_n^{(0)}, \qquad (15.35)$$

где эрмитова матрица T, как показывает вычисление, для плоской падающей волны с напряженностью поля

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^{(+)} \exp\left[i(\nu t - \mathbf{K}\mathbf{x})\right] + \mathscr{E}^{(-)} \exp\left[-i(\nu t - \mathbf{K}\mathbf{x})\right]$$

имеет вид

$$T_{m,\,n} = \frac{\exp\left[i(-\nu_{n,\,m} + \nu)t\right] - 1}{(-\nu_{n,\,m} + \nu)} \mathbf{V}_{n,\,m}\mathscr{E}^{(+)} + \frac{\exp\left[-i(\nu_{n,\,m} + \nu)t\right] - 1}{(\nu_{n,\,m} + \nu)} \mathbf{V}^{*}_{n,\,m}\mathscr{E}^{(-)}. \qquad (15.36)$$

Здесь матрица $V_{n,m}$ не обязательно эрмитова. Особый интерес представляет

здесь поведение решения в резонансе, т. е. при таких ν, для которых оба знаменателя в (15.36) обращаются в нуль ($\nu = -\nu_{n,m} = \nu_{m,n}$ и $\nu = \nu_{n,m}$). В этом случае после суммирования по малому интервалу ν в $|c_m^{(1)}(t)|^2$ получаются члены, линейно возрастающие со временем. Запишем эти члены (опуская остальные) в виде

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = c_m^{*(1)}(t)\, c_m^{(1)}(t) =$$
$$= \sum_n \left| \frac{\exp[i(-\nu_{n,m}+\nu)t]-1}{-\nu_{n,m}+\nu} \right|^2 (\mathbf{V}_{m,n}\mathscr{E}^{(-)})(\mathbf{V}_{m,n}^{*}\mathscr{E}^{(+)}) +$$
$$+ \sum_n \left| \frac{\exp[-i(\nu_{n,m}+\nu)t]-1}{\nu_{n,m}+\nu} \right|^2 (\mathbf{V}_{n,m}^{*}\mathscr{E}^{(+)})(\mathbf{V}_{n,m}\mathscr{E}^{(-)}). \tag{15.37}$$

В точках резонанса $\nu = \nu_{n,m}$ (когда энергия конечного состояния меньше энергии начального состояния) после суммирования по ν получаем

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = t \cdot B_m^n \rho_\nu,$$

где B_m^n зависит еще от направления и поляризации падающего света. Точно так же для $\nu = \nu_{m,n}$ (когда энергия в конечном состоянии больше, чем в начальном) находим

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = t \cdot B_n^m \rho_\nu,$$

где ρ_ν — плотность падающего излучения. Первый случай соответствует индуцированному излучению, второй — поглощению. *Спонтанное излучение при этом не получается.* Чтобы найти его, требуется ввести новое, на первый взгляд произвольное, правило, аналогичное правилу I (см. стр. 514). *Правило II. Нужно формально записать* $|c_m^{(1)}(t)|^2$ *с порядком следования множителей* $c_m^{*(1)}\, c_m^{(1)}$ *и обратить внимание на порядок следования множителей* $\mathscr{E}^{(+)}$ *и* $\mathscr{E}^{(-)}$; *там, где* $\mathscr{E}^{(+)}$ *стоит впереди* $\mathscr{E}^{(-)}$ [*ср.* (15.37)], *ничего добавлять не надо, тогда как всюду, где* $\mathscr{E}^{(-)}$ *стоит впереди* $\mathscr{E}^{(+)}$, *вместо* ρ_ν *надо писать* $\rho_\nu + (2\hbar\nu^3/c^3)$.

Оправдать специально введенные здесь правила I и II можно только на основе квантования электромагнитного поля по Дираку. С другой стороны, правило I уже позволяет обсуждать, не впадая в противоречия, интерференционные опыты и вопросы когерентности света. Это будет показано в следующем параграфе.

§ 16. Применение к свойствам когерентности излучения [118]

Рассмотрим сначала спонтанное излучение света и исследуем, когда свет, испускаемый двумя одинаковыми атомами, будет когерентным. Пусть начальное состояние описывается коэффициентом c_n и соответственно c_n' разложения волновых функций атомов в ряд по их собственным функциям.

---

[118] Речь здесь идет только о некоторых принципиальных замечаниях общего характера. Дальнейшие подробности и ссылки на литературу можно найти в статье Чэллена (см. прим. 117).

Матричные элементы полного электрического поля в пространственной точке P тогда будут иметь вид

$$\mathscr{E}_{n,n';m,m'} = \delta_{n',m'} a_{n,m} \exp\left[i\nu_{n,m}\left(t - \frac{R_P}{c}\right)\right] + \\ + \delta_{n,m} a_{n',m'} \exp\left[i\nu_{n',m'}\left(t - \frac{R'_P}{c}\right)\right]. \quad (16.1)$$

Здесь n, m — квантовые числа рассматриваемых двух состояний одного атома, n', m' — то же для другого атома. Матричные элементы напряженности поля, излучаемого первым (вторым) атомом, диагональны относительно квантовых чисел второго (первого) атома. Если атомы одинаковы, то для соответствующих переходов $a_{n,m} = a_{n',m'}$, $\nu_{n,m} = \nu_{n',m'}$. Далее, пусть R_P, R'_P — расстояния атомов, предполагаемых пока жестко фиксированными, от точки наблюдения. Для математического ожидания видоизмененного по правилу I квадрата электрического поля в точке P получаем

$$(\mathscr{E}^{(+)}\mathscr{E}^{(-)}) = \sum_{\substack{n,n'\\m,m'}} c_n^* c_{n'}^{*\prime} \mathscr{E}^{(+)}_{n,n';l,l'} \mathscr{E}^{(-)}_{l,l';m,m'} c_m c'_{m'} =$$

$$= \sum_{\substack{E_l<E_n\\E_l<E_m}} c_n^* a_{n,l} a_{l,m} c_m \exp(i\nu_{n,m}t) + \sum_{\substack{E_{l'}<E_{m'}\\E_{l'}<E_{n'}}} c_{n'}^* a_{n',l'} a_{l',m'} c_{m'} \exp(i\nu_{n',m'}t) +$$

$$+ \sum_{\substack{E_m<E_n\\E_{n'}<E_{m'}}} c_n^* c_{n'}^{*\prime} a_{n,m} a_{n',m'} c_m c'_{m'} \exp\left\{i\left[(\nu_{n,m} + \nu_{n',m'})t - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{1}{c}(\nu_{n,m}R_P + \nu_{n',m'}R'_P)\right]\right\} +$$
$$+ \sum_{\substack{E_m<E_n\\E_{n'}<E_{m'}}} c_m^* c_{m'}^{*\prime} a_{m,n} a_{m',n'} c_n c'_{n'} \exp\left\{i\left[(\nu_{m,n} + \nu_{m',n'})t - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{1}{c}(\nu_{m,n}R_P + \nu_{m',n'}R'_P)\right]\right\}.$$

Первые два члена соответствуют наличию одного только первого или второго атома, остальные два — интерференционные члены, которые нас и интересуют. Учитывая, что $a_{n,m}$, $a_{n',m'}$ — эрмитовы матрицы с нулевыми диагональными элементами, можно придать очень простой вид усредненным по времени величинам, если только мы не будем рассматривать вырождения. Тогда в двух первых суммах останутся только члены с $m = n$, $m' = n'$, тогда как в обеих последних суммах будут отличны от нуля члены с $m' = n$, $n' = m$. Таким образом, для интенсивности света частоты $\nu_{n,m}$ в точке P получим окончательное выражение

$$J(\nu_{n,m}) = |a_{n,m}|^2 \left\{|c_n|^2 + |c'_n|^2 + c_n^* c_m c'_n c'^*_m \exp\left[-i\frac{\nu_{n,m}}{c}(R_P - R'_P)\right] + \right.$$
$$\left. + c_n c_m^* c'^*_n c'_m \exp\left[+i\frac{\nu_{n,m}}{c}(R_P - R'_P)\right]\right\}.$$

Это выражение можно упростить еще, введя геометрическую разность хода

$$\Delta = \frac{\nu_{n,m}}{c}(R_P - R'_P)$$

и фазы амплитуд вероятности атомов:

$$c_n = |c_n| e^{i\delta_n}, \quad c_m = |c_m| e^{i\delta_m}, \quad \delta_{n,m} = \delta_n - \delta_m;$$

$$c'_n = |c'_n| e^{i\delta'_n}, \quad c'_m = |c'_m| e^{i\delta'_m}, \quad \delta'_{n,m} = \delta'_n - \delta'_m.$$

Тогда получаем

$$J(\nu_{n,m}) = |a_{n,m}|^2 \{|c_n|^2 + |c'_n|^2 + 2|c_n||c_m||c'_n||c'_m| \cos(\delta_{n,m} - \delta'_{n',m'} + \Delta)\}. \quad (16.2)$$

Отсюда прежде всего видно, что если вначале в возбужденном состоянии с достоверностью находился только один из двух атомов ($c_m = 0$ *или* $c'_m = 0$), то никакой интерференции не происходит; видно далее, что определить с помощью наблюдения фазу δ_n одной-единственной собственной функции атома никак нельзя. Волновой пакет, состоящий из основного и одного возбуждаемого состояния обоих атомов и фиксированной разностью фаз $\delta_{n,m} - \delta'_{n',m'}$, можно создать, возбуждая оба атома одним и тем же светом. Таким образом, в этом смысле резонансное излучение когерентно.

Поучительно также остановиться кратко на том, какие изменения возникают, если атомы не считать неподвижными. Тогда наряду с состояниями n, m, ... электронов атома надо ввести еще координаты его центра тяжести Q, вследствие чего амплитуды вероятности c_n будут уже функциями Q. Далее, чтобы установить, какой вид теперь будут иметь матричные элементы напряженности поля испущенного света, возвратимся к формулам классической теории (15.2). Чтобы обеспечить возможность перехода с помощью плоских волн к содержащемуся в (14.5) запаздыванию, мы должны сделать предположение, что расстояние точки наблюдения от атома также велико по сравнению с размерами волновых пакетов, описываемых амплитудами $c_n(Q)$ (т. е. что это расстояние велико по сравнению с неточностью определения положения центра тяжести атома) — предположение, несомненно, вполне допустимое. Далее, влияние тока самих атомных ядер на излучение света всегда пренебрежимо мало́. Однако в проинтегрированных по относительным координатам частиц выражениях (15.4) для запаздывающих токов электронов координаты центра тяжести все-таки остаются именно вследствие запаздывания, и притом в величине $\mathbf{x}_Q$, представляющей собой сумму относительных координат и координат центра тяжести. Таким образом, в матричном элементе напряженности поля излучения, вычисленном с помощью стационарных состояний (n, m) системы электронов и зависящем от времени как $\exp(i\nu_{n,m} t)$, в конце концов остается множитель

$$\exp\left[i\nu_{n,m}\frac{1}{c}(\mathbf{Qn})\right] = e^{i(\mathbf{K}_{n,m}\mathbf{Q})},$$

где $\mathbf{K}_{n, m} = \frac{\nu_{n, m}}{c}\mathbf{n}$; никаким иным образом координаты центра тяжести не входят. Итак, вместо матричного элемента $a_{n, m}$ в n-пространстве теперь всюду стоит матричный элемент в (n, Q)-пространстве

$$a_{n, m}(Q, Q') = a_{n, m}e^{i(\mathbf{K}_{n,m}\mathbf{Q})}\delta(Q - Q'). \tag{16.3}$$

Поучительно здесь с помощью

$$c_n(P) = \int c_n(Q)\, e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{PQ})} dQ$$

[ср. соотношение (3.4)] перейти в импульсное пространство атома. В этом пространстве получаем

$$a_{n, m}(P, P') = a_{n, m}\delta(-\mathbf{P} + \mathbf{P}' + \hbar\mathbf{K}_{n, m}). \tag{16.3'}$$

Это значит, что испускание света сопровождается отдачей, точно соответствующей закону сохранения импульса, если мы будем приписывать излученному свету в направлении его распространения импульс $h\nu/c$ в согласии с результатом Эйнштейна, полученным на основе представления о световых квантах. Отдача при испускании света является принципиально наблюдаемой всегда, когда размер пакета $c_n(P)$ начального состояния в импульсном пространстве мал по сравнению с $h\nu/c$. Отдача должна также приводить к эффекту Доплера для испущенного света, чем мы будем, однако, пренебрегать; это тем более законно, что мы нигде не учитываем также радиационного затухания. Сделав эти пренебрежения, мы можем снова представить общую интенсивность света, испущенного атомом в начальном состоянии $c_n(Q)$ в направлении $\mathbf{n}$, в следующем виде:

$$J(\nu_{n, m}) = |a_{n, m}|^2 |c_n|^2,$$

где под $|c_n|^2$ теперь понимается

$$|c_n|^2 = \int |c_n(Q)|^2 dQ = \int |c_n(P)|^2 dP. \tag{16.4}$$

Применяя эти соображения к интенсивности света, испущенного двумя одинаковыми атомами, вводя сокращенное обозначение

$$C_{n, m} = |c_{n, m}|\, e^{-i\delta_{n,m}} = \int c_n^*(Q) e^{i(\mathbf{K}_{n,m}\mathbf{Q})} c_m(Q)\, dQ = C_{m, n}^* \tag{16.5}$$

и определяя аналогичным образом $C'_{n, m}$, получаем вместо (16.2) выражение

$$J(\nu_{n, m}) = |a_{n, m}|^2 \{|c_n|^2 + |c'_n|^2 + 2|C_{n, m}|\,|C'_{n', m'}| \cos(\delta_{n, m} - \delta_{n', m'} + \Delta)\}, \tag{16.6}$$

если в $\Delta = \frac{\nu_{n, m}}{c}(R_P - R'_P)$ расстояния R и R' отсчитываются от фиксированных точек [тех же самых, что Q в (16.5) и Q' в аналогичном выражении для $C'_{n, m}$]. Смысл полученного результата заключается в следующем:

для когерентности резонансного излучения необходимо не только то, чтобы в начальном состоянии обоих атомов были представлены основное и возбужденное состояния, но и то, чтобы эти состояния могли существовать с неисчезающей вероятностью в том случае, когда центры тяжести атомов совпадают. Если же функции $c_n(Q)$ и $c_m(Q)$ не перекрываются, как это имеет место в случае, когда оба состояния полностью разделяются одно от другого внешними полями, то $c_n^*(Q)\,c_m(Q)$ всюду обращается в нуль и вместе с этим в (16.6) исчезает интерференционный член. Здесь мы имеем пример того, что всякое устройство, позволяющее определить, в каком состоянии находится атом, уничтожает способность излучаемого им света к интерференции с излучением другого атома [119].

В заключение рассмотрим еще проблему когерентности света, излучаемого атомом в различных направлениях, например $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$, так как эта проблема имеет отношение к часто обсуждавшейся ранее противоположности «игольчатого излучения» и «шаровой волны». Все способы проверки интерференционных свойств излучения в этих направлениях сводятся к тому, что в каком-нибудь устройстве после соответствующих отражений и преломлений оба световых пучка в конце концов соединяются в некоторой точке P. Таким образом, в этой точке классическая напряженность поля оказывается линейной комбинацией $\mathscr{E}(\mathbf{n}_1)$ и $\mathscr{E}(\mathbf{n}_2)$, т. е. из напряженностей поля пучков, излученных первоначально в направлениях $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$. Если J_0 — сумма интенсивностей пучков, излученных в этих направлениях, которая наблюдалась бы в точке P в отсутствие интерференции, то классическое выражение для истинной интенсивности имеет вид

$$J = J_0 + \mathrm{const}\,\mathscr{E}(\mathbf{n}_1)\,\mathscr{E}(\mathbf{n}_2).$$

Стало быть, в качестве меры когерентности пучков в квантовой теории мы должны вычислить математическое ожидание величины

$$\mathscr{E}^{(+)}(\mathbf{n}_1)\,\mathscr{E}^{(-)}(\mathbf{n}_2) + \mathscr{E}^{(+)}(\mathbf{n}_2)\,\mathscr{E}^{(-)}(\mathbf{n}_1).$$

Оно пропорционально выражению

$$D = \int dQ c_n^*(Q) \int a_{n,m}(\mathbf{n}_1;\ Q, Q'')\, a_{m,n}(\mathbf{n}_2;\ Q'',\ Q')\, dQ'' c_n(Q')\, dQ' + \ldots$$

или также

$$D = \int dP c_n^*(P) \int a_{n,m}(\mathbf{n}_1;\ P,\ P'')\, a_{m,n}(\mathbf{n}_2;\ P'',\ P')\, dP'' c_n(P')\, dP' + \ldots,$$

причем $+\ \ldots$ обозначает член, получаемый из выписанного здесь перестановкой $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$. На основании (16.3) и (16.3′) сразу получаем

$$D = 2\int |c_n(Q)|^2 \cos^2 \frac{\nu_{n,m}}{c}((\mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1)\,\mathbf{Q})\, dQ, \qquad (16.7)$$

---

[119] См. *W. Heisenberg*. Z. Phys., 1927, 43, 172; в то время вопрос о связи фаз собственных функций атома со свойствами испущенного света еще не был выяснен.



В. ПАУЛИ
(Вена, 1933)

или еще

$$D = \int \left\{ c_n^*(P)\, c_n \left[P + \frac{\hbar \nu_{n,\,m}}{c} (n_2 - n_1) \right] + c_n(P)\, c_n^* \left[P + \frac{\hbar \nu_{n,\,m}}{c} (n_2 - n_1) \right] \right\} dP. \qquad (16.7')$$

Из этих выражений следует, что возможность установить с помощью измерения отдачи, в каком из направлений — $\mathbf{n}_1$ или $\mathbf{n}_2$ — был излучен световой квант, и возможность обнаружить с помощью некоторого устройства интерференцию между пучками света, испущенными в направлениях $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$, взаимно исключают одна другую. Действительно, измерение отдачи требуемого рода возможно только в том случае, если импульс частицы в начальном состоянии определен точнее, чем $\frac{\hbar \nu_{n,\,m}}{c} | n_2 - n_1 |$. Но тогда $c_n(P)$ может отличаться от нуля лишь в области ΔP, размеры которой меньше $\frac{\hbar \nu_{n,\,m}}{c} | n_2 - n_1 |$, а в этом случае, как видно из (16.7′), D обращается в нуль тождественно. С другой стороны, чтобы иметь возможность точно определить разность хода между пучками, испущенными в направлениях $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$, необходимо, чтобы амплитуда $c_n(Q)$ была отлична от нуля лишь в области ΔQ, малой по сравнению с $\frac{c}{\nu_{m,\,n}} \frac{1}{| n_2 - n_1 |}$. То, что оба эти требования противоречат друг другу, является непосредственным следствием соотношения неопределенностей Гейзенберга, которое со своей стороны уже содержится в проведенном здесь пересчете от $c_n(Q)$ к $c_n(P)$.

Аналогично тому, как мы обсудили здесь проблему когерентности для простейшего случая испускания света, можно рассмотреть и когерентность излучения, *рассеянного* атомами. Впрочем, надо еще раз подчеркнуть, что приведенный здесь способ рассмотрения является еще несовершенным, так как в нем не учитывается радиационное затухание. Это можно сделать только с помощью теории световых квантов Дирака.

Б. РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ЗАДАЧА ОДНОГО ТЕЛА

§ 17. Введение

В противоположность нерелятивистской квантовой механике, которую можно считать логически замкнутой, в релятивистской волновой механике мы располагаем сегодня лишь отдельными фрагментами. Из них рассмотрим открытое Дираком [1] волновое уравнение для релятивистской задачи одного тела, описывающее поведение электрона в заданном внешнем электромагнитном поле.

А) ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДИРАКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА

§ 18. Случай свободного электрона

Фундаментальная связь между импульсом и энергией, с одной стороны, и волновым вектором и частотой волны — с другой, которая была таким исходным пунктом в разд. А в виде соотношений (I) (см. стр. 355):

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad E = \hbar\nu,$$

уже обладает релятивистской инвариантностью. Действительно, обе величины ($\mathbf{p}$, iE/c) и ($\mathbf{k}$, $i\nu/c$) образуют 4-векторы и, следовательно, при преобразовании Лоренца трансформируются одинаковым образом. Естественно поэтому положить эти соотношения в основу релятивистской квантовой теории. Между энергией и импульсом частицы с массой покоя m в классической релятивистской механике, как уже было указано в разд. А [формула (1.5)], существует соотношение

$$\frac{E^2}{c^2} = m^2c^2 + \sum_{i=1}^{3} p_i^2. \tag{18.1}$$

Следствием этого соотношения в соответствии с (I) является равенство

$$\frac{\nu^2}{c^2} = \frac{m^2c^2}{\hbar^2} + \sum_i k_i^2 = \frac{\nu_0^2}{c^2} + \sum_i k_i^2, \tag{18.2}$$

где

$$\nu_0 = \frac{mc^2}{\hbar}. \tag{18.3}$$

---

[1] *P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1928, **A117**, 610; **A118**, 341.

Наиболее общая суперпозиция плоских волн

$$\psi(\mathbf{x}; t) = \int A(k) \exp[i(\mathbf{kx} - \nu t)] d^3k, \tag{18.4}$$

в которых ν и $\mathbf{k}$ всегда связаны соотношением (18.2), удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \Delta\psi - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi. \tag{18.5}$$

Обратно, формула (18.4) дает (в основном) наиболее общее решение уравнения (18.5). При этом надо обратить внимание на то, что согласно (18.2) данному значению $\mathbf{k}$ соответствуют два значения ν — одно положительное и одно отрицательное:

$$\frac{\nu}{c} = +\sqrt{\frac{m^2c^2}{\hbar^2} + \sum_i k_i^2}, \qquad \frac{\nu}{c} = -\sqrt{\frac{m^2c^2}{\hbar^2} + \sum_i k_i^2}, \tag{18.2'}$$

и что в общем случае оба они могут быть представлены в (18.4). Волновое уравнение (18.5) релятивистски инвариантно, если ψ считать скалярной функцией.

До сих пор мы использовали только фундаментальные соотношения де Бройля (I) и принцип суперпозиции волновой теории. Если мы обратимся к соответствующему развитию нерелятивистской волновой механики, то увидим, что следующим шагом там было введение плотности вероятности $W(x_1, x_2, x_3)$, которая указывает, какова вероятность найти частицу в момент времени t в пространственной области x_1, $x_1 + dx_1$, . . ., x_3, $x_3 + dx_3$. Если такая вероятность $W(x)$ существует, то она должна, во-первых, быть всюду положительной (или равной нулю)

$$W(x) \geqslant 0. \tag{18.6}$$

Во-вторых, вследствие волнового уравнения она должна удовлетворять условию

$$\frac{d}{dt}\int W(x)\, d^3x = 0, \tag{18.7}$$

которое обеспечивает возможность нормировки

$$\int W(x)\, d^3x = 1. \tag{18.7'}$$

Затем еще необходимо потребовать, чтобы эта нормировка была инвариантной по отношению к преобразованиям Лоренца:

$$\int W(x) d^3x = \text{Инвариант}. \tag{18.8}$$

Если мы теперь попытаемся построить из (18.5) выражение, удовлетворяющее условиям (18.7) и (18.8), то однозначно получим

$$\rho(x) = W(x) = -\psi^* \frac{1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\frac{1}{c}\frac{\partial\psi^*}{\partial t}.$$

Вводя же вектор

$$\mathbf{i} = c(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \qquad (18.9)$$

где ψ^* — функция, комплексно-сопряженная ψ, мы удовлетворим уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{i} = 0.$$

Таким образом, ρ и $\mathbf{i}$ можно объединить в 4-вектор s_ν с компонентами

$$s_\nu = \left(\frac{1}{c}\mathbf{i},\ i\rho\right)_\nu,$$

причем

$$s_\nu = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_\nu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\nu}. \qquad (18.10)$$

Отсюда следует выполнение условий (18.7) и (18.8) [2]. Это соответствует теории в том виде, в каком ее пытались строить многие авторы [3].

Но поскольку при этом требование (18.6) не выполняется — ведь в каждый заданный момент времени и ψ и $\partial\psi/\partial t$ в соответствии с (18.5) можно выбрать произвольно по отдельности,— выражение (18.10) для четырехмерного тока физически недопустимо [4].

На основании этого результата можно подвергнуть сомнению то, что понятие плотности вероятности частицы имеет разумный смысл в релятивистской волновой механике. Ибо, во-первых, уже в самом определении плотности вероятности содержится странное неравноправие пространства и времени, заключающееся в том, что пространственным координатам

---

[2] В дальнейшем мы будем обозначать греческими буквами индексы, пробегающие от 1 до 4, латинскими буквами — индексы, принимающие значения от 1 до 3, буквой x_4 — мнимую временну́ю координату $x_4 = ict$, буквой x_0 — вещественную временну́ю координату $x_0 = ct$, так что $x_4 = ix_0$.

[3] *E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1926, **81**, 129, особенно § 6; *O. Klein*. Z. Phys., 1926, **37**, 895; *В. А. Фок*. Z. Phys., 1926, **38**, 242; **39**, 226; *J. Kudar*. Ann. Phys., 1926, **81**, 632. По поводу выражений для четырехмерного тока см.: *W. Gordon*. Z. Phys., 1926, **40**, 117. Все эти авторы рассматривают сразу более общий случай заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле, обсуждаемый здесь позднее (см. § 21).

[4] Если бы мы взяли за основу не условие (18.8), а одно только требование (18.7), то оказалось бы также возможным положить

$$\rho = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 + (\nabla\psi)^2 + \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi^2\right],$$

так как тогда из (18.5) вытекало бы следствие

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\nabla\psi\right) = 0.$$

Это выражение для ρ замечательно тем, что оно удовлетворяет требованию (18.6) и позволяет обойтись одной-единственной вещественной функцией ψ. Однако $\int \rho d^3x$ оказывается тогда четвертой компонентой вектора, а не скаляром.

приписывается погрешность dx_k, время же считается определенным точно; во-вторых, определение положения частицы путем *прямого* измерения невозможно, если мы рассматриваем области, малые по сравнению с длиной волны материи, а скорости частиц при этом сравнимые со скоростью света [ср. соотношения (2.4) и (2.5)]; в-третьих, как мы увидим позднее, плотность вероятности, удовлетворяющая требованиям (18.6) — (18.8), для световых квантов на самом деле не существует.

И все-таки Дирак сумел показать, что выражение для $W(x)$, удовлетворяющее требованиям (18.6) — (18.8), можно составить, если ввести *несколько* ψ-функций ψ_ρ, $\rho = 1, 2, \ldots$, которые все в случае свободных частиц удовлетворяют уравнению (18.5). Ввиду большого успеха этого допущения, заключающегося в том, что оно автоматически приводит к спину электрической элементарной частицы, полезно сначала рассмотреть все следствия из него, а к обсуждению упомянутого сомнения вернуться только тогда, когда мы натолкнемся на принципиальные трудности теории Дирака (состояния с отрицательной энергией).

Основное допущение Дирака состоит в том, чтобы взять за основу выражение

$$\rho = W(x) = \sum_\sigma \psi_\sigma^* \psi_\sigma, \tag{18.11}$$

которое уже обеспечивает положительно определенный характер $W(x)$. Так как должно выполняться соотношение

$$\frac{d}{dt}\int \sum_\sigma \psi_\sigma^* \psi_\sigma d^3x = \int \left(\sum_\sigma \frac{\partial \psi_\sigma^*}{\partial t} \psi_\sigma + \psi_\sigma^* \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial t} \right) d^3x = 0, \tag{18.12}$$

то $\partial\psi_\sigma/\partial t$ и $\partial\psi_\sigma^*/\partial t$ в определенный момент времени не могут быть произвольными, и функции ψ_σ должны, следовательно, удовлетворять дифференциальным уравнениям первого порядка по ∂/dt. Тогда, чтобы обеспечить впоследствии релятивистскую инвариантность уравнений, мы обязаны предположить, что они должны быть уравнениями первого порядка также по пространственным производным $\partial/\partial x_k$. Итак, вместе с Дираком полагаем

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \psi_\rho}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \sum_\sigma \left(\alpha_{\rho\sigma}^k \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_k} + i\frac{mc}{\hbar}\beta_{\rho\sigma}\psi_\rho \right) = 0. \tag{18.13}$$

Мы пока оставим открытым вопрос о том, сколько значений принимает каждый из индексов ρ и σ, а также о том, чему равны численные значения $\alpha_{\rho\sigma}^k$ и $\beta_{\rho\sigma}$. Чтобы равенство (18.12) было следствием (18.13), достаточно предположить, что

$$\alpha_{\rho\sigma}^{*k} = \alpha_{\rho\sigma}^k, \qquad \beta_{\rho\sigma}^* = \beta_{\sigma\rho}. \tag{18.14}$$

Действительно, тогда из (18.13) вытекает

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \psi_\sigma^*}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \sum_\rho \left(\frac{\partial \psi_\rho^*}{\partial x_k}\alpha_{\rho\sigma}^k - i\frac{mc}{\hbar}\psi_\rho^*\beta_{\rho\sigma} \right) = 0. \tag{18.13*}$$

Умножая (18.13) на ψ_ρ^* и суммируя по ρ, а (18.13*) — на ψ_σ и суммируя по σ, получаем уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{i} = 0, \tag{18.15}$$

если положим

$$\mathbf{i} = c\sum_\rho\sum_\sigma \psi_\rho^* \boldsymbol{\alpha}_{\rho\sigma}\psi_\sigma. \tag{18.16}$$

Чтобы упростить запись и не писать индексы, целесообразно ввести обозначения матричного исчисления. При этом α^k и β будут квадратными эрмитовыми матрицами — их эрмитовость равнозначна требованию (18.14),— тогда как ψ надо рассматривать как матрицу с одним-единственным *столбцом* (с элементами ψ_σ), а ψ^* — как матрицу с одной-единственной *строкой* (с элементами ψ_ρ^*). (Чтобы получить по правилу умножения матриц результат, имеющий смысл, мы должны всегда ставить ψ^* *слева*, а ψ *справа* от матриц α^k и β.) Тогда формулы (18.13), (18.13*), (18.11) и (18.16) примут более простой вид:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3}\alpha^k\frac{\partial\psi}{\partial x_k} + i\frac{mc}{\hbar}\beta\psi = 0, \tag{18.13'}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\alpha^k - i\frac{mc}{\hbar}\psi^*\beta = 0, \tag{18.13*'}$$

$$\rho = (\psi^*\psi), \tag{18.11'}$$

$$\mathbf{i} = c(\psi^*\boldsymbol{\alpha}\psi). \tag{18.16'}$$

Подобно тому как из максвелловских уравнений электромагнитного поля (первого порядка) выводится волновое уравнение (второго порядка) для каждой из напряженностей поля, в нашем случае для каждой компоненты ψ уравнение (18.13) должно иметь следствием уравнение (18.5):

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} + \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_k^2} - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0.$$

Чтобы проверить это, подействуем на (18.13) слева оператором

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \sum_l \alpha^l\frac{\partial}{\partial x^l} + i\frac{mc}{\hbar}.$$

Действительно, это — единственная операция, приводящая к исчезновению в результате членов первого порядка по $\partial/\partial t$. Сначала получаем

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} + \sum_l\sum_k\left\{\alpha^l\alpha^k\frac{\partial^2\psi}{\partial x_l\partial x_k}\right\} + i\frac{mc}{\hbar}\sum_k(\alpha^k\beta + \beta\alpha^k)\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\beta^2\psi = 0,$$

или, симметризуя второй член относительно l и k,

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}+\sum_l\sum_k\frac{1}{2}(\alpha^k\alpha^l+\alpha^l\alpha^k)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_k\partial x_l}+i\frac{mc}{\hbar}\sum_k(\alpha^k\beta+\beta\alpha^k)\frac{\partial\psi}{\partial x_k}-$$
$$-\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\beta^2\psi=0.$$

Сравнение с (18.5) показывает, что для совпадения этого уравнения с (18.5) необходимо и достаточно потребовать

$$^1/_2(\alpha^k\alpha^l+\alpha^l\alpha^k)\,\delta_{l,k}I,\qquad \alpha^k\beta+\beta\alpha^k=0,\qquad \beta^2=I \tag{I}$$

(причем под I понимается единичная матрица). Первые из этих соотношений равносильны следующим:

$$(\alpha^k)^2=I,\qquad \alpha^k\alpha^l=-\alpha^l\alpha^k\quad\text{при}\quad k\neq l. \tag{I'}$$

Кроме того, соотношения (I) совершенно симметричны относительно четырех матриц α_k и β, и матрица β ничем не выделена.

Теперь надо обсудить, удовлетворяют ли соотношения (I) условию эрмитовости, и если да, то сколькими способами. Оказывается, что для матриц, удовлетворяющих соотношению (I), число строк должно быть не меньше четырех. Одно из решений с четырехрядными матрицами получается тогда при использовании применяемых в нерелятивистской теории спина двухрядных матриц

$$\sigma_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix},\qquad \sigma_2=\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix},\qquad \sigma_3=\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}. \tag{18.17}$$

Эти матрицы удовлетворяют соотношениям:

$$\sigma_1\sigma_2=-\sigma_2\sigma_1=i\sigma_2\ldots,$$
$$\sigma_1^2=I,\ \ldots \tag{18.18}$$

(Здесь многоточие означает, что остальные соотношения получаются из написанных с помощью циклической перестановки индексов.) Одно из решений системы (I), в котором матрица β к тому же диагональна, дается матрицами

$$\alpha^k=\begin{pmatrix}\hat{0}&\sigma_k\\\sigma_k&\hat{0}\end{pmatrix},\qquad \beta=\begin{pmatrix}I&\hat{0}\\\hat{0}&I\end{pmatrix}. \tag{18.19}$$

Четырехрядные матрицы α^k и β записаны здесь в «расщепленном» виде; под I понимается двухрядная единичная матрица, под $\hat{0}$ — двухрядная нулевая матрица; четырехрядные матрицы можно получить, выписывая двухрядные матрицы полностью. Матрицы (18.19) удовлетворяют условию эрмитовости.

Что касается следующего вопроса — о существовании других решений уравнений (I), то во всяком случае соотношениям (I) будут удовлетворять

и матрицы, получаемые в результате преобразования

$$\alpha^{k'} = S\alpha^k S^{-1}, \qquad \beta' = S\beta S^{-1} \tag{18.20}$$

с *унитарной* (чтобы обеспечить эрмитовость), но в остальном произвольной матрицей S. Далее, возможно тривиальное обобщение указанного выше решения путем перехода от матриц α^k к многорядным матрицам

$$A_k = \begin{pmatrix} \alpha^k & 0 & 0, \dots \\ 0 & \alpha^k & 0, \dots \\ 0 & 0 & \alpha^k, \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \beta & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

где все написанные элементы в свою очередь представляют собой опять четырехрядные матрицы. Наконец, матрицы A и B можно еще преобразовывать с помощью «большой» унитарной матрицы S

$$A_k' = SA_kS^{-1}, \quad B' = SBS^{-1}.$$

Правда, теперь уже не видно непосредственно, можно ли разложить матрицы A' и B' на четырехрядные матрицы. Можно показать, что других решений, кроме приведенных тривиальных обобщений первоначального решения, не существует [5].

Пока мы показали только, что уравнения (18.13) вместе с выражениями (18.11) и (18.16′) для плотности и тока удовлетворяют уравнению непрерывности, а также, что первоначальные уравнения (18.5) получаются как следствие выражения (18.11′). Теперь мы должны еще показать, что уравнения (18.13) являются также релятивистски инвариантными и что плотность и ток объединяются в четырехмерный ток. Тогда из последнего обстоятельства будет само собой вытекать требуемая условием (18.8) инвариантность нормировки функций ψ_ρ с помощью объемного интеграла $\int \rho d^3x$.

§ 19. Релятивистская инвариантность

Для исследования релятивистской инвариантности системы уравнений (18.13) целесообразно придать ей такую форму, чтобы все четыре координаты x_μ ($\mu = 1, \dots, 4$), причем $x_4 = ict$, были равноправными. Умно-

[5] Это утверждение, как можно кратко здесь объяснить, основано на следующем: 16 линейно-независимых элементов γ^μ, $\gamma^\mu\gamma^\nu$, $\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho$, $\gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4$ (причем μ, ν, ρ могут отличаться друг от друга) образуют базис системы гиперкомплексных чисел, относящейся к классу «полупростых» систем. Центр, т. е. совокупность элементов, коммутирующих со всеми элементами, имеет базис, состоящий лишь из одного-единственного элемента 1. Так как число неэквивалентных неприводимых представлений полупростой системы совпадает в общем случае с числом базисных элементов центра, то в нашем случае имеется только одно неприводимое представление. Квадрат его порядка f равен числу n элементов базиса: $f^2 = n$, и потому в нашем случае $f = 4$.

жая с этой целью (18.13) слева на $-i\beta$, получаем (так как $\beta^2 = 1$)

$$\sum_{\mu=1}^{4} \gamma^{\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\mu}} + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0, \tag{II}$$

где мы положили

$$\gamma^4 = \beta, \qquad -i\beta\alpha^k = \gamma^k, \tag{19.1}$$

следовательно,

$$\beta = \gamma^4, \qquad \alpha^k = i\gamma^4\gamma^k. \tag{19.1'}$$

Матрицы γ^{μ}, как и α^k и β, эрмитовы и вследствие (I) удовлетворяют аналогичным перестановочным соотношениям

$$\frac{1}{2}(\gamma^{\mu}\gamma^{\nu} + \gamma^{\nu}\gamma^{\mu}) = \delta_{\mu,\nu} \cdot I. \tag{I''}$$

Уравнения (18.13) после подстановки (19.1') и сокращения на i принимают вид

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial x_4} + \sum_k \frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \gamma^4\gamma^k - \frac{mc}{\hbar} \psi^*\gamma^4 = 0.$$

Таким образом, полагая

$$\psi^{\dagger} = \psi^*\gamma^4, \qquad \psi^* = \psi^{\dagger}\gamma^4, \tag{19.2}$$

будем иметь

$$\sum_{\mu} \frac{\partial \psi^{\dagger}}{\partial x_{\mu}} \gamma^{\mu} - \frac{mc}{\hbar} \psi^{\dagger} = 0. \tag{II†}$$

Четырехмерный вектор s_{μ} с компонентами

$$s_{\mu} = \left(\frac{\mathrm{i}}{c}, i\rho\right)_{\mu} \tag{19.3}$$

в соответствии с (18.11') и (18.16'') принимает вид

$$s_{\mu} = i\psi^{\dagger}\gamma^{\mu}\psi. \tag{19.4}$$

Из соотношений (I) и (I') $\psi^{\dagger}$ определяется при заданной функции ψ лишь с точностью до множителя, который затем нормируется в соответствии с (19.2). Примененная здесь форма записи уравнения Дирака удобна для исследования свойств релятивистской инвариантности, тогда как форма записи, которую мы использовали ранее, обладает тем преимуществом, что она позволяет сделать более наглядными свойства вещественности ψ-функции.

Рассмотрим теперь ортогональные преобразования координат

$$\begin{aligned} x'_{\mu} &= \sum_{\nu} a_{\mu\nu} x_{\nu}, \qquad \sum_{\mu} a_{\mu\rho} a_{\mu\sigma} = \delta_{\rho\sigma}, \\ x_{\nu} &= \sum_{\mu} a_{\mu\nu} x'_{\mu}, \qquad \sum_{\rho} a_{\rho\mu} a_{\rho\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \tag{19.5}$$

и положим

$$\psi' = (S\psi), \tag{19.6}$$

где S — четырехрядная матрица, которую мы должны найти. Из уравнения

$$\sum_{\mu} \gamma^{\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\mu}} + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0$$

должно следовать

$$\sum_{\mu} \gamma^{\mu} \frac{\partial \psi'}{\partial x'_{\mu}} + \frac{mc}{\hbar} \psi' = 0,$$

или

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} S a_{\mu\nu} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\nu}} + \frac{mc}{\hbar} S\psi = 0,$$

или еще

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} (S^{-1}\gamma^{\mu} S)\, a_{\mu\nu} \frac{\partial \psi}{\partial x_{\nu}} + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0.$$

Наше условие выполняется, если

$$\sum_{\mu} (S^{-1}\gamma^{\mu} S)\, a_{\mu\nu} = \gamma^{\nu},$$

или (A)

$$S^{-1}\gamma^{\mu} S = \sum_{\nu} a_{\mu\nu} \gamma^{\nu}.$$

Тогда из (II†) следует еще, что выполняется уравнение

$$\frac{\partial \psi^{\dagger\prime}}{\partial x'_{\mu}} \gamma^{\mu} - \frac{mc}{\hbar} \psi^{\dagger\prime} = 0,$$

если положить

$$\psi^{\dagger\prime} = (\psi^{\dagger} S^{-1}). \tag{19.6†}$$

Далее получаем следствие: если справедливо соотношение (A), то выражение (19.4) для S_{μ} действительно образует четырехмерный вектор, а

$$J = (\psi^{\dagger}\psi) \tag{19.7}$$

является инвариантом. Элементарные вычисления показывают далее, что величины

$$M_{\mu\nu} = -M_{\mu\nu} = i\psi^{\dagger}\gamma^{\mu}\gamma^{\nu}\psi \qquad (\mu \neq \nu) \tag{19.8}$$

образуют антисимметричный тензор второго ранга, величины

$$K_{\mu\nu\rho} = i\psi^{\dagger}\gamma^{\mu}\gamma^{\nu}\gamma^{\rho}\psi \qquad (\mu \neq \rho \neq \nu \neq \mu) \tag{19.9}$$

— антисимметричный по всем трем индексам тензор третьего ранга (псевдовектор), а величина

$$N = i\psi^{\dagger}\gamma^{5}\psi, \tag{19.10}$$

где

$$\gamma^5 = \gamma^1\gamma^2\gamma^3\gamma^4, \tag{19.11}$$

является псевдоскаляром. Действительно, при преобразовании координат имеем

$$N' = N\,|a_{\mu\nu}|,$$

причем детерминант $|a_{\mu\nu}|$ ортогональных преобразований при собственных вращениях равен $+1$, при зеркальном же отражении равен -1[6]. Матрица γ^5 примечательна тем, что она удовлетворяет соотношениям:

$$(\gamma^5)^2 = 1,\ \gamma^5\gamma^\mu + \gamma^\mu\gamma^5 = 1. \tag{19.12}$$

Таким образом, существуют пять независимых четырехрядных матриц, удовлетворяющих соотношениям (I)[7].

Вследствие того что четвертая координата мнимая, матрица S не унитарна, так как элементы a_{4k} и a_{k4} при $k = 1, 2, 3$ чисто мнимые и только элементы a_{kl} и a_{44} вещественные. Поэтому S^{-1} надо приравнивать не матрицу S, а эрмитово-сопряженную S-матрицу $\widetilde{S}$

$$\widetilde{S} = \gamma^4 S^{-1}\gamma^4 \text{ или } S\gamma^4 = \gamma^4 S^{-1}, \tag{19.13}$$

и тогда для функции

$$\psi^{*\prime} = \psi^*\widetilde{S}$$

в новой системе координат тоже будет справедливо соотношение, аналогичное (19.2):

$$\psi^{\dagger\prime} = \psi^{*\prime}\gamma^4.$$

Теперь все сводится к тому, чтобы доказать, что для каждого ортогонального преобразования (19.5) существует матрица S, которая, будучи функцией $a_{\mu\nu}$, удовлетворяет соотношению (A). Так как матрицы $\sum\limits_{\nu} a_{\mu\nu}\gamma^\nu$ вследствие (19.5) удовлетворяют тем же соотношениям (I″), что и матрицы γ^μ, то существование такой матрицы S вытекает уже из упомянутой на стр. 535 однозначности (с точностью до эквивалентности) неприводимого представления матриц γ^μ. Второе независимое доказательство можно получить, показывая с использованием групповых свойств ортогональных

---

[6] См. также *J. v. Neumann*. Z. Phys., 1928, 48, 868.

[7] Величины J, S_ν, $M_{\mu\nu}$, $K_{\mu\nu\rho}$, N удовлетворяют различным квадратичным тождествам, например:

$$-\sum_\nu (s_\nu)^2 = J^2 + N^2 = K_{123}^2 + K_{412}^2 + K_{341}^2 + K_{234}^2,$$

$$K_{123}s_4 + K_{412}s_3 + K_{431}s_2 + K_{234}s_1 = 0.$$

См. *В. А. Фок*. Z. Phys., 1929, 57, 261; *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1928, A120, 621; *G. E. Uhlenbeck*, *O. Laporte*. Phys. Rev., 1931, 37, 1380; *W. Pauli*. In: Zeeman Verhandlungen, 1935, S. 31—43; Ann. Inst. H. Poincaré, 1936, 6, 109 (см. *В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*).

преобразований, что соотношение (А) выполняется для бесконечно малых преобразований. Такое преобразование задается формулами:

$$x'_\mu = x_\mu + \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} x_\nu, \qquad \varepsilon_{\mu\nu} = -\varepsilon_{\nu\mu}, \tag{19.14}$$

причем антисимметричность $\varepsilon_{\mu\nu}$ обеспечивает соблюдение условий ортогональности. Для S напишем выражение, линейное по $\varepsilon_{\mu\nu}$:

$$S = I + \frac{1}{2}\sum_\mu \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} T^{\mu\nu}, \qquad T^{\mu\nu} = -T^{\nu\mu}, \tag{19.15}$$

где матрицы $T^{\mu\nu}$ нумеруются парой индексов. Теперь нам надо подставить выражение (19.15) в (А) и сохранить только величины первого порядка по $\varepsilon_{\mu\nu}$. Сначала получаем

$$\gamma^\mu \frac{1}{2}\sum_\lambda \sum_\nu \varepsilon_{\lambda\nu} T^{\lambda\nu} - \frac{1}{2}\sum_\lambda \sum_\nu T^{\lambda\nu}\gamma^\mu = \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu}\gamma^\nu = \frac{1}{2}\sum_\lambda \sum_\nu \varepsilon_{\lambda\nu}\left(\delta_{\lambda\mu}\gamma^\nu - \delta_{\nu\mu}\gamma^\lambda\right).$$

Приравнивая коэффициенты при $\varepsilon_{\lambda\nu}$, уже написанные в антисимметричной по индексам λ и ν форме, находим

$$\gamma^\mu T^{\lambda\nu} - T^{\lambda\nu}\gamma^\mu = \delta_{\lambda\mu}\gamma^\nu - \delta_{\nu\mu}\gamma^\lambda. \tag{A'}$$

Этому равенству действительно можно удовлетворить с помощью четырехрядных матриц $T^{\lambda\nu}$; тем самым доказывается релятивистская инвариантность уравнения Дирака, а также векторный характер s_ν. Действительно, как легко проверить с помощью (I″), антисимметричным по λ решением уравнения (А′) будет

$$T^{\lambda\nu} = \frac{1}{2}\gamma^\lambda\gamma^\nu \quad \text{для} \quad \lambda \neq \nu \quad (T^{\lambda\nu} = 0 \quad \text{для} \quad \lambda = \nu). \tag{19.16}$$

Нам осталось еще проверить выполнение условия (19.13), устанавливающего свойства вещественности. Это условие дает

$$\sum_{\mu\nu} \varepsilon^*_{\mu\nu} \widetilde{T}^{\mu\nu} = -\sum_{\mu\nu} \gamma^4 \varepsilon_{\mu\nu} T^{\mu\nu}\gamma^4 \tag{19.17}$$

Учитывая, что элементы ε_{4k} чисто мнимые, ε_{ik} — вещественные для значений i, k от 1 до 3, получаем:

$$\widetilde{T}^{4k} = +\gamma^4 T^{4k}\gamma^4, \qquad \widetilde{T}^{ik} = -\gamma^4 T^{ik}\gamma^4 \qquad (i, k = 1, 2, 3). \tag{19.17'}$$

Так как из формулы (19.16) имеем $\widetilde{T}^{\lambda\nu} = -T^{\lambda\nu}$, то на основании (I″) нетрудно убедиться, что соотношения (19.17′) действительно выполняются.

Легко установить, в какой мере однозначно решение уравнений (А′) и (19.17). Уравнение (А′) допускает еще аддитивный добавочный член в выражении для $T^{\lambda\nu}$, коммутирующий со всеми γ^μ. Такой добавочный член обязательно должен иметь вид

$$\Delta_{\lambda\nu}\cdot I,$$

где $\Delta_{\lambda\nu}$ — обычные числа. Тогда уравнение (19.17) приводит к требованию, чтобы величина

$$\Delta = \sum_{\lambda\nu} \varepsilon_{\lambda\nu} \Delta_{\lambda\nu}$$

была чисто мнимой. Поскольку, сохраняя величины первого порядка, мы имеем

$$1 + i\,|\,\Delta\,| = e^{i|\Delta|},$$

здесь должен добавляться дополнительный фазовый множитель (с бесконечно малой фазой), общий для всех четырех компонент ψ. В действительности такой множитель всегда остается произвольным. Его нормировка с помощью формулы (19.16) соответствует условию

$$\mathrm{Spur}\,(T^{\lambda\nu}) = 0, \tag{19.18}$$

где, как обычно, след матрицы определяется как сумма ее диагональных элементов. В случае конечных преобразований отсюда следует, что

$$\mathrm{Det}\,(S) = 1, \tag{19.18'}$$

где под Det понимается определитель матрицы.

Заметим еще, что согласно (19.16) матрицы $T^{\lambda\nu}$ коммутируют с матрицей γ^5, определенной соотношением (19.11):

$$\gamma^5 T^{\lambda\nu} - T^{\lambda\nu}\gamma^5 = 0. \tag{19.19}$$

Отсюда для конечных преобразований, которые получаются из бесконечно малых непрерывным продолжением, вытекает следствие

$$S^{-1}\gamma^5 S = \gamma^5.$$

Но выше было уже указано, что величина

$$N = i\,\psi^\dagger\gamma^5\psi$$

является псевдоскаляром, что равнозначно вытекающему из (A) утверждению

$$S^{-1}\gamma^5 S = \pm\,\gamma^5 \tag{19.20}$$

с положительным или отрицательным знаком для ортогональных преобразований координат соответственно с определителем, равным +1 или —1. В последнем случае имеем зеркальные отражения. Рассматривая, например, отражение

$$x_k' = -x_k \text{ (для } k = 1, 2, 3\text{)}, \quad x_4' = x_4, \tag{19.21}$$

мы должны в соответствии с (A) искать матрицу S, удовлетворяющую условиям:

$$\gamma^k S = -S\gamma^k \text{ (для } k = 1, 2, 3\text{)}, \quad \gamma^4 S = S\gamma^4.$$

Отсюда, принимая во внимание дополнительные условия (19.13) и (19.18'),

находим

$$S = \gamma^4. \tag{19.21'}$$

В частном случае вращения вокруг одной координатной оси, т. е. в случае, когда изменяются только две координаты, можно даже, основываясь на решении (19.16) уравнения (A′), указать решение уравнения (A) для *конечного* вращения осей координат [8]. Например, рассматривая сначала вращение в плоскости (x_1, x_2), определяемое формулами:

$$x_1' = x_1 \cos\omega - x_2 \sin\omega,$$
$$x_2' = x_1 \sin\omega + x_2 \cos\omega,$$

и учитывая, что матрицы $S(\omega)$ здесь коммутируют друг с другом при всех значениях ω, получаем в соответствии с (19.16) уравнение

$$\frac{dS}{d\omega} = ST^{12} = S\frac{1}{2}\gamma^1\gamma^2.$$

Это дифференциальное уравнение для матрицы S, с учетом условия $S = I$ при $\omega = 0$, имеет решение

$$S = e^{\frac{\omega}{2}\gamma^1\gamma^2} = \cos\frac{\omega}{2} + \gamma_1\gamma_2 \sin\frac{\omega}{2}. \tag{19.22}$$

Последнее преобразование основано на том, что

$$(\gamma^1\gamma^2)^2 = -I,$$

так как в этом случае соотношение

$$e^{i\frac{\omega}{2}} = \cos\frac{\omega}{2} + i\sin\frac{\omega}{2}$$

остается справедливым, если i заменить матрицей $\gamma_1\gamma_2$. Из результата (19.22) следует, что при полном обороте $(\omega = 2\pi)$ матрица S не возвращается к своему первоначальному значению, а переходит в $-(I)$:

$$S = -(I) \text{ для } \omega = 2\pi. \tag{19.22'}$$

Таким образом, здесь мы встречаемся с *двузначным* представлением группы вращений трехмерного пространства, уже известным нам из нерелятивистской теории спина. К связи между матрицами T^{ik} $(i, k = 1, 2, 3)$ и операторами момента импульса мы еще вернемся.

Аналогично получается закон преобразования ψ, т.е. матрица S в частном случае преобразований Лоренца, соответствующем относительному движению системы координат в направлении оси x_1, или, другими словами, вращению в плоскости (x_1, x_4). Мы должны только заменить x_2, γ^2 на x_4, γ^4. Если вместо $x_4 = ix_0$ мы хотим ввести вещественную временну́ю коорди-

---

[8] См. *P. A. M. Dirac*. Quantenmechanik, 1930, S. 258, 259. (Русск. перев.: *П. А. М. Дирак*. Основы квантовой механики. М—Л., 1932, стр. 286.— *Ред.*).

нату $x_0 = ct$, то следует заменить угол поворота ω на вещественный угол χ согласно равенству $\omega = i\chi$. Тогда будем иметь:

$$x_1' = x_1 \operatorname{ch}\chi - x_0 \operatorname{sh}\chi, \qquad \operatorname{th}\chi = v/c,$$

$$x_0' = -x_1 \operatorname{sh}\chi - x_0 \operatorname{ch}\chi, \quad \operatorname{ch}\chi = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}},$$

$$\operatorname{sh}\chi = \frac{v/c}{\sqrt{1-v^2/c^2}},$$

$$dx_1' = -d\chi x_0', \qquad dx_0' = -d\chi x_1',$$

$$S = \exp\left(\frac{\chi}{2} i\gamma^1\gamma^4\right) = \operatorname{ch}\frac{\chi}{2} - i\gamma^1\gamma^2 \operatorname{sh}\frac{\chi}{2}.$$

Резюмируя, еще раз подчеркнем, что *существование релятивистски-инвариантного четырехмерного тока, с одной стороны, и положительно определенной плотности — с другой, является важнейшим свойством теории Дирака.* При попытке переписать волновое уравнение Дирака в векторной или тензорной форме это свойство теории утрачивается.

Изучая поведение ψ при преобразованиях Лоренца, мы не вводим никаких специальных представлений матриц γ^μ. Но в зависимости от характера рассматриваемой задачи могут оказаться целесообразными самые различные представления. Теперь, чтобы установить связь с математической литературой, мы выберем такое представление, в котором матрица γ^5 диагональна. [Это представление отличается от указанного формулой (18.19), где диагональной была выбрана матрица $\beta = \gamma^4$.] Применяя запись в расщепленной форме, в которой все величины сами являются двухрядными матрицами, мы можем тогда положить

$$\gamma^k = \begin{pmatrix} 0 & i\sigma_k \\ -i\sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad \text{при} \quad k = 1, 2, 3, \quad \gamma^4 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma^5 = \begin{pmatrix} -I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}. \tag{19.23}$$

[I — двухрядная единичная матрица, σ_k определены формулами (18.17)]. Но теперь видим, что согласно (19.20) матрица S, определяющая преобразование ψ по формуле

$$\psi' = S\psi,$$

в случае преобразований координат с определителем $+1$ коммутирует с γ^5. Отсюда немедленно следует, что для таких преобразований, называемых собственными, S принимает вид

$$S = \begin{pmatrix} \Sigma & 0 \\ 0 & \Sigma' \end{pmatrix},$$

где Σ и Σ' — двухрядные матрицы. Из (19.13) при значении γ^4, указанном в (19.23), следует, что $\Sigma' = \Sigma^{-1}$. Таким образом, имеем

$$S = \begin{pmatrix} \Sigma & 0 \\ 0 & \widetilde{\Sigma}^{-1} \end{pmatrix}. \tag{19.24}$$

Матрицы $T^{\mu\nu}$, определяющие бесконечно малые вращения, в соответствии с (19.16), (18.18) и (19.23) принимают тогда вид:

$$T^{1,2} = \frac{1}{2}\, i \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}, \ldots, \tag{19.25а}$$

$$T^{1,4} = \frac{1}{2}\, i \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & -\sigma_1 \end{pmatrix}, \ldots, \tag{19.25б}$$

причем ненаписанные матрицы получаются отсюда циклической перестановкой индексов 1, 2, 3.

Отсюда видно, что четыре компоненты $\psi_1, \ldots, \psi_4$ распадаются на две пары, которые при собственных преобразованиях Лоренца преобразуются только между собой, и притом вторая пара преобразуется контраградиентно к паре, комплексно-сопряженной с первой, т. е. величина

$$\overset{*}{\psi}_1\psi_3 + \overset{*}{\psi}_2\psi_4$$

является инвариантной. Наше четырехрядное представление собственной (с определителем $+1$) группы Лоренца расщепляется на два двухрядных представления. Двухкомпонентные величины φ_1 и φ_2, которые при преобразованиях Лоренца преобразуются по формуле

$$\varphi' = \Sigma\varphi, \tag{19.26}$$

называются спинорами, или полувекторами. Поскольку след σ_k равен нулю, матрицы Σ всегда имеют определитель 1. Подгруппе трехмерных вращений соответствует *унитарная* матрица Σ (как это было и в нерелятивистской теории спина), тогда как при преобразованиях Лоренца, изменяющих четвертую координату x_4, матрица Σ становится не унитарной ввиду мнимого характера этих преобразований. Подсчетом числа параметров легко показать, что наиболее общая двухрядная матрица Σ с определителем 1 действительно соответствует некоторому преобразованию Лоренца.

Обсуждаемое здесь четырехрядное представление группы Лоренца уже не будет распадаться на два двухрядных, если мы рассматриваем также и зеркальные отражения. В частности, для рассмотренного ранее зеркального отражения (19.21)

$$x_k' = -x_k \quad \text{для} \quad k = 1, 2, 3, \qquad x_4' = x_4,$$

для которого в соответствии с (19.21) было

$$\psi' = \gamma^4\psi,$$

при использовании матрицы γ^4 в форме, указанной в (19.23), получаем:

$$\psi_1' = \psi_3, \qquad \psi_2' = \psi_4, \qquad \psi_3' = \psi_1, \qquad \psi_4' = \psi_2,$$

т. е. *обе пары* (ψ_1, ψ_2) и (ψ_3, ψ_4) *просто меняются местами.*

Исчисление величин, которые при преобразовании Лоренца ведут себя подобно ψ_1, ψ_2 или ψ_3, ψ_4, развито Ван-дер-Варденом [9] в форме последовательного «спинорного исчисления», представляющего собой обобщение обычного тензорного исчисления и реализующего все неприводимые представления группы Лоренца. Однако здесь надо

---

[9] *B. L. van der Waerden.* Göttinger Nachr., 1929, 100. Другие применения имеются в статье: *G. E. Uhlenbeck, O. Laporte.* Phys. Rev., 1931, 37, 1380.

заметить, что, несмотря на свою формальную замкнутость, это исчисление не всегда выгодно, так как обусловленное выбором γ^5 в диагональной форме расщепление всех четырехкомпонентных величин на две двухкомпонентные иногда влечет за собой ненужное усложнение формул; для некоторых проблем более удобными оказываются представления для γ^μ, отличные от (19.23), например представление (18.19), в котором матрица γ^4 диагональна.

Упомянем еще кратко о возможности составить лоренц-инвариантные уравнения, содержащие лишь только что введенные двухкомпонентные величины φ[10]. Эта возможность обеспечивается тем, что всякая ковариантная величина, построенная только из коммутирующих с γ^5 матриц, остается ковариантной, если она реализована для одной лишь отдельной двухкомпонентной величины. Теперь вернемся к определенным формулами (19.1′) матрицам

$$\alpha^k = i\,\gamma^4\gamma^k,\ \beta = \gamma^4.$$

В нашем случае эти матрицы согласно (19.22) имеют вид:

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & -\sigma_k \end{pmatrix},\quad \beta = \gamma^4 = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}.$$

Вернемся также к первоначальной форме уравнений Дирака

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \alpha^k \frac{\partial\psi}{\partial x_k} + i\,\frac{mc}{\hbar}\beta\psi = 0$$

и к выражению для тока

$$s_k = (\psi^*\alpha^k\psi),\ s_4 = i\,(\psi^*\psi).$$

Мы видим прежде всего, что составленные из одних только двухкомпонентных φ величины

$$s_k = (\varphi^*\sigma_k\varphi),\qquad s_4 = is_0 = i\,(\varphi^*\varphi) \tag{19.27}$$

образуют компоненты четырехмерного вектора. Этот вектор тождественно удовлетворяет соотношению

$$s_0^2 = \sum_{k=1}^{3} s_k^2. \tag{19.27′}$$

Затем видим, что не коммутирующая с γ^5 матрица β, которая переставляет местами пары (ψ_1, ψ_2) и (ψ_3, ψ_4), не может входить в ковариантное волновое уравнение, составленное только из двух компонент φ. *Следовательно, в двухкомпонентном волновом уравнении не может быть члена, содержащего массу покоя.* Отбрасывание этого члена физически означает переход к частице, которая не имеет массы покоя и движется всегда со скоростью

---

[10] На это обратил внимание Вейль (*H. Weyl.* Z. Phys., 1929, 56, 330).

света c, а ее энергия E и импульс связаны соотношением

$$\frac{E^2}{c^2} = \sum_k p_k^2. \qquad (19.28)$$

Подобная ситуация осуществляется в случае световых квантов. Двухкомпонентное волновое уравнение при этом будет

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \sigma_k \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} = 0. \qquad (19.29)$$

Оно является релятивистски-инвариантным и имеет следствием уравнение непрерывности для вектора s_k, определенного формулами (19.27), а именно:

$$\sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial s_\nu}{\partial x_\nu} = 0.$$

Но эти волновые уравнения, как следует из их вывода, не инвариантны относительно зеркального отражения (замены левого на правое и наоборот) [11]. Неинвариантность волнового уравнения относительно отражений выражается в своеобразной связи между направлениями спинового момента и тока; однако мы не будем здесь на этом останавливаться. Упомянем еще, что уравнения (19.29) также обладают собственными решениями, соответствующими состояниям как с положительной, так и с отрицательной энергиями. Однако для заданных значений энергии и импульса, удовлетворяющих соотношению (19.28), здесь существует только *одно* собственное решение.

§ 20. Поведение волновых пакетов в отсутствие поля

Совершенно так же, как в разд. А [соотношения (3.1″) и (3.4)], собственные функции $\varphi_\rho(\mathbf{p}, t)$ в импульсном пространстве можно получить из собственных функций $\psi_\rho(\mathbf{x}, t)$ в координатном пространстве с помощью преобразования Фурье по формулам:

$$\varphi_\rho(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi_\rho(\mathbf{x}, t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{x})} d^3x, \qquad (20.1)$$

$$\psi_\rho(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi_\rho(\mathbf{p}, t)\, e^{+\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{x})} d^3p, \qquad (20.1a)$$

[11] Недавно эти уравнения нашли применение для нейтрино с целью описания слабых взаимодействий, неинвариантных относительно отражений.

причем величина

$$W(p_1, p_2, p_3)\, dp_1 dp_2 dp_3 = \sum_\rho |\varphi_\rho(\mathbf{p}, t)|^2 dp_1 dp_2 dp_3 \qquad (20.2)$$

интерпретируется как вероятность того, что значения составляющих импульса частицы лежат между p_k и $p_k + dp_k$. В нерелятивистской волновой механике энергия однозначно определяется импульсом, тогда как в релятивистской механике в соответствии с (18.1) возможны два значения энергии, противоположные по знаку:

$$\frac{1}{c} E = \pm \sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k'^2}. \qquad (20.3)$$

Из (18.13) для $\varphi_\rho(p)$ теперь, снова переходя к матричной записи в отношении индекса ρ компонент, получаем

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k p_k + mc\beta\right)\varphi. \qquad (20.4)$$

Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi_\rho = C_\rho^{(+)} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2}\cdot ct\right) + C_\rho^{(-)} \exp\left(+\frac{i}{\hbar}\sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2}\cdot ct\right), \qquad (20.5)$$

где $C_\rho^{(+)}$ и $C_\rho^{(-)}$ удовлетворяют уравнениям:

$$+\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3} p_k^2}\cdot C^{(+)} = \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k p_k + mc\beta\right) C^{(+)}, \qquad (20.6а)$$

$$-\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3} p_k^2}\cdot C^{(-)} = \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k p_k + mc\beta\right) C^{(-)}. \qquad (20.6б)$$

Каждое из этих уравнений имеет еще *два* линейно-независимых решения. Благодаря эрмитовости α_k находим также:

$$+\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3} p_k^2}\cdot C^{*(+)} = C^{*(+)}\left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k p_k + mc\beta\right), \qquad (20.6а^*)$$

$$-\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3} p_k^2}\cdot C^{*(-)} = C^{*(-)}\left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k p_k + mc\beta\right). \qquad (20.6б^*)$$

Умножая уравнение (20.6а) слева на $C^{*(-)}$, а уравнение (20.6б*) справа на $C^{(+)}$ и складывая, получаем условие ортогональности

$$\sum_{\rho} C_{\rho}^{*(-)} C_{\rho}^{(+)} = \sum_{\rho} C_{\rho}^{(-)} C_{\rho}^{*(+)} = 0. \qquad (20.7)$$

Следовательно, вероятность $W(p_1, p_2, p_3)$ постоянна во времени

$$W(p_1, p_2, p_3) = \sum_{\rho} \{|C_{\rho}^{(+)}|^2 + |C_{\rho}^{(-)}|^2\} = \text{const}. \qquad (20.8)$$

Здесь следует заметить, что упомянутое ранее сомнение по поводу существования плотности вероятности $W(x_1, x_2, x_3)$ в координатном пространстве касается соответствующей плотности вероятности в импульсном пространстве лишь в ограниченной мере. Проблематичным является только вопрос о том, можно ли точно измерить импульс частицы за сколь угодно короткое время [см. разд. А, неравенство (2.11)]; возможность же измерения импульса с любой наперед заданной точностью за достаточно длительный промежуток времени сомнений не вызывает. Следовательно, для волнового пакета в случае свободной частицы, когда импульс постоянен во времени, вероятность $W(p_1, p_2, p_3)$ можно определить точно. Если свободная частица даже подвергалась действию каких-либо внешних сил (взаимодействовала с другими частицами или с излучением) в течение конечного промежутка времени, то импульс частицы до и после взаимодействия можно все же измерить как угодно точно. Таким образом, распределение скоростей частиц после столкновения имеет и в релятивистской квантовой теории точный и строго определенный смысл; как мы увидим позже, то же самое относится и к распределению интенсивности рассеянного частицей света в зависимости от частоты и направления.

После этого отступления рассмотрим следствия для поведения волновых пакетов, которое можно извлечь из существования решений $\varphi_{\rho}^{(-)}$, принадлежащих отрицательной энергии. Прежде всего, в отличие от нерелятивистской теории, приходим к выводу, что общий ток J_k, определяемый здесь в соответствии с (18.16′) и (20.1) выражением

$$\frac{1}{c} J_k = \int (\psi^* \alpha^k \psi)\, d^3x = \int (\varphi^* \alpha^k \varphi)\, d^3p, \qquad (20.9)$$

уже непостоянен во времени. Более того, в соответствии с (20.5) получаем для него формулу

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} J_k = & \int (C^{*(+)} \alpha^k C^{(+)})\, d^3p + \int (C^{*(-)} \alpha^k C^{(-)})\, d^3p + \\ & + \int \Big[(C^{*(+)} \alpha^k C^{(-)}) \exp\Big(\frac{2i}{\hbar} \sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2} \cdot ct\Big) + \\ & + (C^{*(-)} \alpha^k C^{(+)}) \exp\Big(-\frac{2i}{\hbar} \sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2} \cdot ct\Big)\Big]\, d^3p. \qquad (20.10) \end{aligned}$$

Два первых члена, постоянные во времени, соответствуют тому, чего следовало бы ждать по аналогии с классической релятивистской механикой. Их величину можно определить, умножая уравнение (20.6а*) на $\alpha^l C^{(+)}$ справа, а уравнение (20.6б) на $C^{*(-)}\,\alpha^l$ слева. Принимая во внимание перестановочные соотношения (I), в результате сложения имеем:

$$\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}\,(C^{*(+)}\alpha^l C^{(+)}) = p_l\,(C^{*(+)}C^{(+)}),$$

$$-\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}\,(C^{*(-)}\alpha^l C^{(-)}) = p_l\,(C^{*(-)}C^{(-)}).$$

Вводя энергию

$$E = \pm c\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}$$

и скорость частицы, совпадающую с групповой скоростью волны,

$$v_k = \frac{\partial E}{\partial p_k} = \frac{c^2 p_k}{E} = \frac{\pm c p_k}{\sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2}}, \tag{20.11}$$

получаем, таким образом, для постоянной части J_k выражение

$$\bar{J}_k = \int v_k^{(+)}(p)\,(C^{*(+)}C^{(+)})\,d^3p + \int v_k^{(-)}(p)\,(C^{*(-)}C^{(-)})\,d^3p. \tag{20.12}$$

На это накладывается осцилляция с частотой $2\,|E|/h$, названная Шредингером «дрожанием». *Она появляется вследствие интерференции частей волнового пакета, принадлежащих к положительным и отрицательным энергиям; в тех волновых пакетах, в которых содержатся собственные функции, соответствующие только одному знаку энергии, это «дрожание» отсутствует.*

Совершенно так же, как в токе, «дрожание» проявляется и в движении центра волнового пакета, определяемого равенством

$$\bar{x}_k = \int x_k W(x)\,d^3x = -\frac{\hbar}{i}\int \sum_\rho \varphi_\rho^* \frac{\partial \varphi_\rho}{\partial p_k}\,d^3p. \tag{20.13}$$

В самом деле, из уравнения непрерывности (18.15) непосредственно следует

$$\frac{d\bar{x}_k}{dt} = J_k. \tag{20.14}$$

Поэтому постоянной части J_k соответствует равномерное движение $\bar{x}_k$, осциллирующей части — осцилляции x_k. На первый взгляд могло бы показаться, что в теорию надо ввести дополнительное условие, допускающее только те волновые пакеты, которые содержат собственные функции, соответствующие исключительно положительным энергиям. Если иметь в виду лишь свободные частицы, это действительно возможно; однако при

наличии сил подобное условие нельзя привести в согласие ни с требованием релятивистской инвариантности, ни с требованием соответствия с классической релятивистской механикой (см. § 24).

Математическая формулировка поведения и свойств общих волновых пакетов становится более ясной при переходе от волновых функций к операторам [12]. Этот переход совершается точно так же, как в нерелятивистской волновой механике, с тем лишь отличием, что операторы теперь будут действовать на индекс ρ, принимающий четыре значения, и что всюду, где встречается интегрирование по координатам или импульсам, должно также производиться суммирование по ρ. Если $\hat{D}$ — оператор, действующий на функции $u_\rho(x)$, то имеем

$$(\hat{D}u)_\rho = \sum_\rho \hat{D}_{\rho\sigma} u_\sigma.$$

Оператор эрмитов, если для произвольных функций u_ρ и v_ρ выполняется равенство

$$\int \sum_\rho (\hat{D}v)^*_\rho u_\rho d^3x = \int \sum_\rho v^*_\rho (\hat{D}u)_\rho d^3x. \tag{20.15}$$

Изменение оператора со временем определяется требованием, чтобы для любых двух решений $\psi_\rho(t)$, $\psi'_\rho(t)$ волнового уравнения было справедливым соотношение

$$\int \sum_\rho \psi^*_\rho(t)\,[\hat{D}(0)\,\psi'(t)]_\rho d^3x = \int \sum_\rho \psi^*_\rho(0)\,[\hat{D}(t)\,\psi'(0)]_\rho d^3x.$$

Тогда

$$\hat{D}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\,\hat{D}(0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

и, следовательно,

$$\frac{d\hat{D}}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{D} - \hat{D}\hat{H}). \tag{20.16}$$

Действительно, для уравнений

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \qquad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}\psi',$$

где $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, учитывая (20.15), получаем, если оператор $\hat{H}$ эрмитов

$$\frac{d}{dt}\int \sum_\rho \psi^*_\rho (\hat{D}\psi')_\rho d^3x = \frac{i}{\hbar}\int \sum_\rho \psi^*_\rho [(\hat{H}\hat{D} - \hat{D}\hat{H})\,\psi']_\rho d^3x. \tag{20.16'}$$

При этом предполагается, что $\hat{D}$ не зависит от времени явно.

Оператор Гамильтона уравнения Дирака для свободной частицы имеет вид

$$\hat{H} = c\left(\sum_k^3 \alpha^k \hat{p}_k + \beta mc\right),$$

[12] *E. Schrödinger*. Berlin. Ber., 1930, S. 418; 1931, S. 63; *В. А. Фок*. Z. Phys., 1929, 55, 127; 1931, 68, 527 (в этой работе рассматривается также случай наличия сил). Дискуссию см. в статьях: *E. Schrödinger*. Z. Phys., 1931, 70, 808; *В. А. Фок*. Z. Phys. 1931, 70, 811.

причем матрицы α^k и β коммутируют с p_k и x_k и удовлетворяют соотношению (I); кроме того, снова выполняется

$$\hat{p}_i\hat{x}_k - \hat{x}_k\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i}\delta_{ik}I. \tag{20.17}$$

Теперь находим:

$$\dot{\hat{x}}_k = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{x}_k - \hat{x}_k\hat{H}) = c\alpha_k, \tag{20.18а}$$

$$\dot{\hat{p}}_k = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{p}_k - \hat{p}_k\hat{H}) = 0, \tag{20.18б}$$

$$\dot{\alpha}_k = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\alpha^k - \alpha^k\hat{H}) = \frac{2i}{\hbar}(c\hat{p}_k - \alpha^k\hat{H}) = \frac{2i}{\hbar}(\hat{H}\alpha_k - c\hat{p}_k), \tag{20.18в}$$

$$\dot{\beta} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\beta - \beta\hat{H}) = \frac{2i}{\hbar}(mc^2 - \beta\hat{H}) = \frac{2i}{\hbar}(\hat{H}\beta - mc^2). \tag{20.18г}$$

Последнее соотношение следует из того, что

$$\hat{H}\alpha_k + \alpha_k\hat{H} = 2cp_k, \qquad \hat{H}\beta + \beta\hat{H} = 2mc^2. \tag{20.19}$$

Особенно примечательно уравнение (20.18а), показывающее, что величины $c\alpha^k$ формально играют роль скоростей и что, в отличие от классической механики, они непосредственно не связаны с импульсами. На это обстоятельство впервые указал Брейт [13]. Уравнения (20.18в) определяют в соответствии с (20.16′) изменение общего тока во времени.

Нарушение связи между скоростью и импульсом имеет самое непосредственное отношение к возможности состояний с отрицательной энергией. Чтобы в этом убедиться, вслед за Шредингером произведем сначала общее разложение волнового пакета на положительные и отрицательные функции. Положительной называется та часть пакета, которая образована исключительно с помощью $C_\rho^{(+)}$:

$$\psi_\rho^{(+)} = \int C_\rho^{(+)}(\mathbf{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2}\cdot ct\right) d^3p. \tag{20.20а}$$

Аналогично, отрицательная часть

$$\psi_\rho^{(-)} = \int C_\rho^{(-)}(\mathbf{p})\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}} \exp\left(+\frac{i}{\hbar}\sqrt{m^2c^2 + \sum p_k^2}\cdot ct\right) d^3p. \tag{20.20б}$$

При этом функции $C_\rho^{(+)}$ и $C_\rho^{(-)}$ удовлетворяют соответственно уравнениям (20.6а) и (20.6б). Введем теперь оператор $\hat{\Lambda}$, определяемый формулой

$$\hat{\Lambda} = \frac{\sum\limits_k \alpha^k p_k + \beta mc}{\sqrt{m^2c^2 + \sum\limits_k p_k^2}}. \tag{20.21}$$

[13] *G. Breit.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1928, 14, 535; см. также Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1931, 17, 70.

Этот оператор сначала определяется в пространстве импульсов, и его действие на функции $\varphi_\rho(p)$ не нуждается в разъяснениях. Оператор $\hat{\Lambda}$ эрмитов, и его квадрат равен единице:

$$\hat{\Lambda}^2 = 1. \tag{20.22}$$

Итак, оператор $\hat{\Lambda}$ также унитарен; кроме того, $\hat{\Lambda}$ коммутирует с p_k и оператором Гамильтона. Очевидно, оператор $\hat{\Lambda}$ переводит каждую функцию $\varphi_\rho^{(+)}$ в самое себя, а у каждой функции $\varphi_\rho^{(-)}$ изменяет знак:

$$\hat{\Lambda}\varphi_\rho^{(+)} = \varphi_\rho^{(+)}, \qquad \hat{\Lambda}\varphi_\rho^{(-)} = -\varphi_\rho^{(-)}. \tag{20.23}$$

Следовательно,

$$\hat{\Lambda}\varphi_\rho = \varphi_\rho^{(+)} - \varphi_\rho^{(-)}, \qquad \text{если } \varphi_\rho = \varphi_\rho^{(+)} + \varphi_\rho^{(-)}. \tag{20.24}$$

Нетрудно теперь определить $\hat{\Lambda}$ также в координатном пространстве. Оператор $\hat{p}_k$ равен просто $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k}$, и дело сводится лишь к тому, чтобы определить оператор $\frac{1}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}}$. Но для функции

$$\psi_\rho(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}}$$

этот оператор уже определен. Таким образом,

$$\frac{1}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}} \int A_\rho(p)\, e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}}\, d^3p = \int \frac{A_\rho(p)}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}}\, d^3p,$$

и вследствие равенства

$$A_\rho(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi_\rho(x')\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}'}\, d^3x'$$

после введения функции

$$D(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \iiint \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{px}}}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}}\, dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \int \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}pr} - e^{-\frac{i}{\hbar}pr}}{\sqrt{m^2c^2 + p^2}}\, p\, dp$$

получаем

$$\frac{1}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}}\, \psi_\rho(\mathbf{x}) = \int D(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\, \psi_\rho(\mathbf{x}')\, d^3x'.$$

В более точной оценке функции $D(x)$, сингулярной при $r = 0$, мы здесь не нуждаемся. Надо только подчеркнуть, что оператор $\hat{\Lambda}$ в координатном пространстве обладает

следующими свойствами:

$$\hat{\Lambda}\psi_\rho^{(+)} = \psi_\rho^{(+)}, \qquad \hat{\Lambda}\psi_\rho^{(-)} = -\psi_\rho^{(-)}, \tag{20.23'}$$

$$\psi_\rho^{(+)} = \frac{1}{2}(1+\hat{\Lambda})\,\psi_\rho, \qquad \psi_\rho^{(-)} = \frac{1}{2}(1-\hat{\Lambda})\,\psi_\rho.$$

Заметим еще, что справедливо равенство

$$\frac{1}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k p_k^2}}\,\hat{\Lambda} = \frac{\sum_k \alpha^k p_k + \beta mc}{m^2c^2 + \sum p_k^2} = c\hat{H}^{-1},$$

так как после умножения на $\frac{1}{c}\hat{H}$ оно переходит в тождество.

С помощью оператора $\hat{\Lambda}$ можно разложить любой оператор $\hat{D}$ на четную и нечетную части. При этом четный оператор — это такой, который всякую положительную (или отрицательную) функцию превращает снова в положительную (или отрицательную) функцию, нечетный же оператор — это оператор, переводящий всякую положительную (или отрицательную) функцию в отрицательную (или положительную) функцию. Поскольку все положительные функции ортогональны всем отрицательным, средние значения нечетных операторов обращаются в нуль для всех состояний, изображаемых волновыми пакетами только с положительной или только с отрицательной энергией. Мы имеем:

$$\hat{\Lambda}\hat{D}\hat{\Lambda}\psi^{(+)} = \hat{\Lambda}\hat{D}\psi^{(+)} = (\hat{D}\psi^{(+)})^{(+)} - (\hat{D}\psi^{(+)})^{(-)},$$

$$\hat{\Lambda}\hat{D}\hat{\Lambda}\psi^{(-)} = -\hat{\Lambda}\hat{D}\psi^{(-)} = -(\hat{D}\psi^{(-)})^{(+)} + (\hat{D}\psi^{(-)})^{(-)}.$$

Следовательно, четная часть $\hat{D}$ будет

$$\frac{1}{2}(\hat{D} + \hat{\Lambda}\hat{D}\hat{\Lambda}) = \frac{1}{2}\hat{\Lambda}(\hat{\Lambda}\hat{D} + \hat{D}\hat{\Lambda}) = g(\hat{D}), \tag{20.25а}$$

а нечетная часть

$$\frac{1}{2}(\hat{D} - \hat{\Lambda}\hat{D}\hat{\Lambda}) = \frac{1}{2}(\hat{D}\hat{\Lambda} - \hat{\Lambda}\hat{D})\,\hat{\Lambda} = u(\hat{D}). \tag{20.25б}$$

Унитарным преобразованием

$$\hat{D} \to \hat{\Lambda}\hat{D}\hat{\Lambda}$$

оператор $\hat{D} = g + u$ переводится в $g - u$.

Теперь легко найти четные части матриц α^k и β. Имеем:

$$g(\alpha^k) = c\hat{H}^{-1}p_k, \qquad g(\beta) = mc^2\hat{H}^{-1}. \tag{20.26}$$

Следовательно, четные части матриц α^k и β снова имеют классическую связь между импульсом и энергией, которая для первоначальных операторов α^k и β была утрачена. Далее, принимая во внимание соотношение

$$\hat{x}_k\hat{\Lambda} - \hat{\Lambda}x_k = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\hat{\Lambda}}{\partial\hat{p}_k},$$

находим для нечетной части x_k выражение

$$u(\hat{x}_k) = \frac{\hbar}{2i}c\hat{H}^{-1}(\alpha^k - \hat{p}_k c\hat{H}^{-1}) = \frac{\hbar}{2i}c\hat{H}^{-1}u(\alpha^k), \tag{20.27}$$

совпадающее с результатами Шредингера.

§ 21. Волновое уравнение при наличии сил

В классической релятивистской механике точки функция Гамильтона заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле получается путем замены энергии E на $E + e\Phi_0$, а импульсы p_k — на $p_k + \frac{e}{c}\Phi_k$. При этом заряд частицы принимается равным $-e$, что удобно для случая электрона, а Φ_0 означает электрический скалярный, Φ_k — векторный магнитный потенциал внешнего поля. Объединяя (Φ_k, $i\,\Phi_0$) в четырехмерный векторный потенциал Φ_ν, а (p_k, $i\,E/c$) — в четырехмерный вектор импульса-энергии p_ν, мы можем высказать инвариантное правило: p_ν следует заменить на $p_\nu + \frac{e}{c}\Phi_\nu$. Дирак сохранил это правило также и в квантовой теории, допустив, что волновое уравнение заряженной частицы под действием внешних сил получается как обобщение уравнения (II):

$$\sum_{\mu=1}^{4} \gamma^\mu \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c}\Phi_\mu\right)\psi - imc\psi = 0, \tag{III}$$

или

$$\sum_{\mu} \gamma^\mu \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\mu\right)\psi + \frac{mc}{\hbar}\psi = 0. \tag{III'}$$

Тогда для функций $\psi^\dagger$, определенных формулами (19.2), справедливо уравнение

$$\sum_{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\mu\right)\psi^\dagger\gamma^\mu - \frac{mc}{\hbar}\psi^\dagger = 0. \tag{III†}$$

Определение четырехмерного вектора (19.4), а также (18.11) и (18.16) можно поэтому сохранить в неизменном виде, поскольку и в этом случае уравнение непрерывности

$$\sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial s_\nu}{\partial x_\nu} = 0$$

также будет следствием волнового уравнения. Ничего не изменится и в доказательстве релятивистской инвариантности.

Следует обратить внимание на то важное обстоятельство, что непосредственный физический смысл имеют лишь напряженности поля

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x_\nu}, \tag{21.1}$$

тогда как к потенциалу можно прибавить градиент произвольной функции $f(x_1 \ldots x_4)$. Ведь замена Φ_μ на

$$\Phi'_\mu = \Phi_\mu + \frac{\partial f}{\partial x_\mu} \tag{21.2a}$$

оставляет напряженности поля $F_{\mu\nu}$ неизменными. Подставляя это выражение в (III), видим, что при переходе от Φ_μ к Φ'_μ волновые функции ψ_ρ

преобразуются по формуле

$$\psi'_\rho = \psi_\rho e^{-\frac{ie}{\hbar c} f} \tag{21.2б}$$

Действительно, тогда имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi'_\mu\right)\psi' = \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\mu\right)\psi\right] e^{-\frac{ie}{\hbar c} f}. \tag{21.3}$$

Преобразования (21.2а) и (21.2б), имея в виду аналогичное положение в развитой ранее Вейлем теории гравитации и электричества, называют также *калибровочными преобразованиями*, а инвариантность волнового уравнения по отношению к ним — *калибровочной инвариантностью* (Eichinvarianz) [14].

Переходя от γ^ν к α^k и β, волновое уравнение (III) можно записать также в виде

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_0\psi + \sum_{k=1}^{3}\alpha^k\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_k} + \frac{ie}{\hbar c}\Phi_k\psi\right) + i\frac{mc}{\hbar}\beta\psi = 0, \tag{21.4}$$

так что оператор Гамильтона, определяемый уравнением

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \hat{H}\psi = 0,$$

имеет вид

$$\hat{H} = e\Phi_0 + c\left[\sum_{k=1}^{3}\alpha^k\left(p_k + \frac{e}{c}\Phi_k\right) + mc\beta\right]. \tag{21.5}$$

Вводя далее вместо p_k и $\hat{H}$ калибровочно-инвариантные операторы:

$$\begin{aligned} \pi_k &= p_k + \frac{e}{c}\Phi_k = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k, \\ \pi_0 &= \frac{H}{c} + \frac{e}{c}\Phi_0 = -\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c}\Phi_0, \\ \pi_4 &= i\pi_0 = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_4} + \frac{e}{c}\Phi_4, \end{aligned} \tag{21.6}$$

снова получаем уравнение

$$\sum_{\mu=1}^{4}\gamma^\mu\pi_\mu\psi - imc\psi = 0. \tag{III''}$$

Однако операторы π_μ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\hat{\pi}_\mu\hat{\pi}_\nu - \hat{\pi}_\nu\hat{\pi}_\mu = \frac{\hbar}{i}\frac{e}{c}F_{\mu\nu}, \tag{21.7}$$

в то время как p_μ коммутируют друг с другом.

---

[14] *F. London*. Z. Phys., 1927, 42, 375; *H. Weyl*. Z. Phys., 1929, 56, 330. (Эти преобразования и инвариантность теперь называют градиентными.— *Ред.*)

Требования релятивистской инвариантности, калибровочной инвариантности и принцип соответствия еще не определяют выражение (III) однозначно. Действительно, существует возможность видоизменить это выражение, прибавив к нему дополнительный член

$$\frac{1}{c} M \sum_{\mu} \sum_{\nu} F_{\mu\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \psi,$$

где $F_{\mu\nu}$ — напряженности внешнего поля, а M — вещественная постоянная, обладающая размерностью произведения заряда на длину. Однако оказалось, что мы получаем согласие с опытом даже без такого дополнительного члена, исходя из волнового уравнения первого порядка. *При этом автоматически получается спин электрона, включая абсолютную величину его магнитного момента, равную $eh/2mc$.* Это — большое достижение теории волнового уравнения Дирака. Убедиться в этом можно, переходя от уравнения (III) к волновому уравнению второго порядка с помощью операции, которая в случае свободных частиц привела к уравнению (18.5). Действительно, применяя к уравнению (III) слева оператор

$$\sum_{\mu=1}^{4} \gamma^{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\mu} \right) - \frac{mc}{\hbar},$$

мы сначала получаем

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\mu} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\nu} \right) - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \psi = 0.$$

Возьмем теперь отдельно члены с $\mu = \nu$ и $\mu \neq \nu$. Первые, поскольку $(\gamma^{\mu})^2 = 1$, в согласии с прежними релятивистскими теориями дают

$$\sum_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\nu} \right)^2 \psi.$$

Вторые, вследствие равенства $\gamma^{\mu}\gamma^{\nu} = -\gamma^{\nu}\gamma^{\mu}$ для $\mu \neq \nu$, дают

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\mu} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\nu} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\nu} \right) \times \right.$$
$$\left. \times \left(\frac{\partial}{\partial x_{\mu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\mu} \right) \right] \psi = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \frac{ie}{\hbar c} F_{\mu\nu} \cdot \psi,$$

причем напряженности поля снова определяются формулой (21.1). Итак, конечным результатом будет уравнение

$$\sum_{\nu} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu}} + \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\nu} \right)^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar c} \right] \psi + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \frac{ie}{\hbar c} F_{\mu\nu} \psi = 0 \tag{21.8}$$

или, после введения операторов $p_{\nu} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}}$,

$$\sum_{\nu} \left[\left(p_{\nu} + \frac{e}{c} \Phi_{\nu} \right)^2 + m^2 c^2 \right] \psi + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \frac{\hbar e}{ic} F_{\mu\nu} \psi = 0. \tag{21.8'}$$

То обстоятельство, что последний дополнительный характерный член действительно содержит энергию взаимодействия спина с внешним полем, станет ясным в следующем параграфе, где в общем виде доказывается, что нерелятивистская волновая механика спина в той форме, в какой она изложена в § 13 (разд. А), получается из релятивистской теории Дирака как некоторое приближение.

Рассмотрение процессов излучения с точки зрения принципа соответствия можно непосредственно перенести и на теорию Дирака. Для этого нужно лишь вместо нерелятивистского выражения для тока (4.18) подставить в уравнение (15.28) для возмущающей энергии излучения релятивистское выражение

$$i_k = (-e)c(\psi^* \alpha^k \psi).$$

То обстоятельство, что в теории Дирака четырехмерный потенциал входит в оператор Гамильтона линейно и совсем не содержится в выражении для тока, приводит в некоторых случаях к заметному упрощению выкладок и расчетов по сравнению с нерелятивистской теорией.

Важнейшими следствиями теории Дирака, проверяемыми на опыте, являются, во-первых, точные собственные значения энергии электрона в кулоновском центральном поле, совпадающие с выведенными ранее Зоммерфельдом в его теории релятивистской тонкой структуры [15], и, во-вторых, формула Клейна — Нишины [16] для интенсивности рассеяния коротковолнового излучения свободными электронами.

Наряду с законом сохранения заряда существует также закон сохранения энергии-импульса. Последний закон, разумеется, не говорит просто о сохранении энергии-импульса одной лишь материи; это справедливо только для свободных частиц. При наличии же электромагнитного поля происходит обмен энергией и импульсом между полем и материальной системой. Однако в общем случае все-таки существует тензор энергии-импульса $T_{\mu\nu}$, удовлетворяющий соотношению

$$\sum_{\nu=1}^{4} \frac{\partial T_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = \sum_\nu F_{\mu\nu} s_\nu = (-e)\, i \sum_\nu F_{\mu\nu}\,(\psi^+ \gamma^\nu \psi). \tag{21.9}$$

Действительно, это соотношение можно легко вывести из волнового уравнения с помощью элементарных выкладок, полагая [17]

$$-\frac{i}{c} T_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left\{\psi^\dagger \gamma^\nu \left[\left(p_\mu + \frac{e}{c}\Phi_\mu\right)\psi\right] - \left[\left(p_\mu - \frac{e}{c}\Phi_\mu\right)\psi^\dagger\right]\gamma^\nu \psi\right\} =$$
$$= \frac{1}{2}\frac{\hbar}{i}\left(\psi^\dagger \gamma^\nu \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x_\lambda}\gamma^\nu \psi\right) + \frac{e}{c}\Phi_\mu\,(\psi^\dagger \gamma^\nu \psi). \tag{21.10}$$

---

15 *W. Gordon*. Z. Phys., 1928, 48, 11; *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1928, A118, 654. Подробнее см.: *H. A. Bethe*, *E. E. Salpeter*. Handbuch der Physik, Bd. 25.

16 *O. Klein*, *Y. Nishina*. Z. Phys., 1929, 52, 853; См. также *Y. Nishina*. Z. Phys., 1929, 52, 869; *J. Waller*. Z. Phys., 1929, 58, 75. Подробно см.: *G. Källen*. In: Handbuch der Physik, Bd. 5, T. 1, 1958, § 25.

17 В прежней релятивистской квантовой теории (см. прим. 3) тензор энергии-импульса был введен Шредингером (*E. Schrödinger*. Ann. Phys., 1927, 82, 265). Аналогичное

Второй член добавлен сюда для того, чтобы компоненты $T_{\mu\nu}$ стали вещественными. При этом мы еще не использовали перестановочных соотношений для матриц Дирака. Этими соотношениями можно воспользоваться для симметризации тензора энергии-импульса. Для этого умножим сначала волновое уравнение (III) слева на $\psi^\dagger\gamma^\mu\gamma^\nu$, волновое уравнение (III†) справа на $\gamma^\mu\gamma^\nu\psi$ и результаты сложим. При этом получим

$$\sum_{\rho=1}^{4}\left\{\psi^\dagger\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\left[\left(p_\rho+\frac{e}{c}\Phi_\rho\right)\psi\right]+\left[\left(p_\rho-\frac{e}{c}\Phi_\rho\right)\psi^\dagger\right]\gamma^\rho\gamma^\mu\gamma^\nu\psi\right\}=0.$$

Для нас представляет интерес только случай $\mu \neq \nu$, к рассмотрению которого мы теперь и перейдем. Выделим, далее, члены с $\rho = \mu$ и $\rho = \nu$, с одной стороны, и члены с $\rho \neq \mu$ и $\rho \neq \nu$ — с другой; последние члены будем обозначать штрихом при знаке суммы. Тогда, учитывая перестановочные соотношения (I″) для матриц γ^μ, получаем

$$\frac{2i}{c}(T_{\mu\nu}-T_{\mu\nu})+\sum_{\substack{\rho\neq\mu\\ \rho\neq\nu}}'\left\{\psi^\dagger\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\left[\left(p_\rho+\frac{e}{c}\Phi_\rho\right)\psi\right]+\left[\left(p_\rho-\frac{e}{c}\Phi_\rho\right)\psi^\dagger\right]\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\psi\right\}=0,$$

или

$$\frac{2}{c}(T_{\mu\nu}-T_{\nu\mu})=\hbar\sum_{\substack{\rho\neq\mu\\ \rho\neq\nu}}'\frac{\partial}{\partial x_\rho}(\psi^+\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\psi). \tag{21.11}$$

Но отсюда следует, что в силу антисимметричности $\gamma^\nu\gamma^\rho$ относительно ρ и ν для $\rho \neq \nu$ дивергенция выражения $T_{\mu\nu} - T_{\nu\mu}$ обращается в нуль:

$$\sum_{\nu=1}^{4}\frac{\partial}{\partial x_\nu}(T_{\mu\nu}-T_{\nu\mu})=0. \tag{21.11'}$$

Значит, если мы образуем симметричный тензор

$$\Theta_{\mu\nu}=\Theta_{\nu\mu}=\frac{1}{2}(T_{\mu\nu}+T_{\nu\mu})=T_{\mu\nu}-\frac{\hbar c}{4}\sum_{\substack{\rho\neq\mu\\ \rho\neq\nu\\ (\mu\neq\nu)}}'\frac{\partial}{\partial x_\rho}(\psi^\dagger\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\psi) \tag{21.12}$$

(для $\mu = \nu$ последний член надо вычеркнуть), то он тоже будет удовлетворять соотношению типа (21.9):

$$\sum_{\nu=1}^{4}\frac{\partial\Theta_{\mu\nu}}{\partial x_\nu}=\sum_\nu F_{\mu\nu}s_\nu=(-e)\,i\sum_\nu F_{\mu\nu}(\psi^\dagger\gamma^\nu\psi). \tag{21.13}$$

Как о частных случаях соотношений (21.9) и (21.13) мы упомянем о законах сохранения импульса и момента импульса. Производя преобразование с помощью инте-

---

вычисление для теории Дирака проведено Мёглихом (*F. Möglich*. Z. Phys., 1928, 48, 852). Более полно этот вопрос рассмотрен Тетроде (*H. Tetrode*. Z. Phys., 1928, 49, 858), доказавшим возможность симметризации тензора.

грирования по частям и учитывая (19.2), для $k = 1, 2, 3$ получаем

$$J_k = \frac{1}{ic}\int T_{k4} d^3x = \frac{1}{ic}\int \Theta_{k4} d^3x = \int (\psi^\dagger\gamma^4\pi_k)\, d^3x = \int (\psi^*\pi_k\psi)\, d^3x, \qquad (21.14)$$

$$\dot{J}_k = (-e)\int \sum_\nu F_{k\nu} s_\nu d^3x. \qquad (21.15)$$

В соответствии с (20.16) это равносильно следующему операторному соотношению, непосредственно выводимому из (21.5):

$$\frac{d}{dt}\,\hat{\pi}_k = \frac{e}{c}\,\frac{\partial\Phi_k}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\,(\hat{H}\hat{\pi}_k - \hat{\pi}_k\hat{H}) = (-e)\left(\mathcal{E}_k + \sum_{l=1}^{3} F_{kl}\alpha^l\right). \qquad (21.15')$$

Далее, из (21.13) следует закон сохранения момента импульса. Полагая

$$P_{ik} = -P_{ki} = \frac{1}{ic}\int (x_i\Theta_{k4} - x_k\Theta_{i4})\, d^3x \qquad (i, k = 1, 2, 3), \qquad (21.16)$$

$$d_{ik} = (-e)\sum_\nu (x_i F_{k\nu} - x_k F_{i\nu})\, s_\nu, \qquad (21.17)$$

или, в операторной форме,

$$\hat{d}_{ik} = (-e)\left[x_i\mathcal{E}_k - x_k\mathcal{E}_i + \sum_{l=1}^{3} (x_l F_{kl} - x_k F_{il})\,\alpha^l\right], \qquad (21.17')$$

имеем

$$\dot{P}_{ik} = \int d_{ik} d^3x. \qquad (21.18)$$

При выводе из (21.13) последнего соотношения мы существенным образом воспользовались симметрией тензора Θ_{ik}.

Подставляя (21.10) и (21.12) в (21.16), можно преобразовать и далее выражение для компонент момента импульса. Мы получаем

$$P_{ik} = \int \psi^\dagger\gamma^4 (x_i\pi_k - x_k\pi_i)\,\psi d^3x + \frac{\hbar}{2i}\int (\psi^\dagger\gamma^4\gamma^i\gamma^k\psi)\, d^3x$$

или согласно (19.2)

$$P_{ik} = \int \psi^* \left[(x_i\pi_k - x_k\pi_i) + \frac{\hbar}{2i}\,\alpha^i\alpha^k\right]\psi d^3x. \qquad (21.19)$$

Соотношение (21.18) можно тогда также написать в виде операторного равенства, которое можно получить и непосредственно путем коммутации с H операторов, стоящих слева:

$$\hat{P}_{ik} = x_i\hat{\pi}_k - x_k\hat{\pi}_i + \frac{\hbar}{2i}\,\alpha^i\alpha^k, \qquad \frac{d}{dt}\,\hat{P}_{ik} = \hat{d}_{ik}. \qquad (21.20)$$

Появление добавочного члена $\frac{\hbar}{2i}\,\alpha^i\alpha^k$ в операторе момента импульса тесно связано со свойствами ψ_ρ по отношению к бесконечно малым вращениям, определяемым согласно (19.16) как раз оператором $i\gamma^i\gamma^k = i\alpha^i\alpha^k$. Имея в виду нерелятивистскую теорию,

первую часть оператора момента импульса $x_i\hat{\pi}_k - x_k\hat{\pi}_i$ можно интерпретировать как «орбитальный момент», а вторую часть $(\hbar/2i)\,\alpha^i\alpha^k$ — как «спиновый момент»; однако при этом следует иметь в виду, что в релятивистской теории такому разделению момента импульса на две части не отвечает никакая непосредственно наблюдаемая физическая ситуация. В центрально-симметричном электрическом поле вращательный момент d_{ik}, очевидно, равен нулю, а момент импульса постоянен во времени.

Б) ПРИБЛИЖЕНИЯ И ГРАНИЦЫ ТЕОРИИ ДИРАКА

§ 22. Нерелятивистская волновая механика спина как первое приближение

Чтобы совершить в первом приближении для медленно движущихся частиц переход к нерелятивистской теории спина, целесообразно выбрать для матриц α^k и β представление (18.19), в котором матрица β имеет диагональный вид. При этом оказывается, что если скорости частиц малы по сравнению со скоростью света, то две из компонент становятся малыми по сравнению с двумя остальными. Для доказательства введем вместо одной четырехкомпонентной величины $(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ две двухкомпонентные величины (φ_1, φ_2) и (χ_1, χ_2), причем, как обычно, для нерелятивистской волновой механики [см. (3.36) и (4.27″)] выделим еще множитель $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}mc^2t\right)$:

$$\psi_1 = \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}, \qquad \psi_2 = \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t},$$
$$\psi_3 = \chi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}, \qquad \psi_4 = \chi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}. \tag{22.1}$$

Тогда из (21.4) имеем:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial t} - e\Phi_0\varphi + \sum_{k=1}^{3} c\sigma_k\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\chi}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k\chi\right) = 0, \tag{22.2а}$$

$$-2mc^2\chi + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\chi}{\partial t} - e\Phi_0\chi + \sum_{k=1}^{3} c\sigma_k\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k\varphi\right) = 0, \tag{22.2б}$$

где σ_k — снова двухрядные матрицы, определенные формулой (18.17). При этом существенно, что член, возникающий при дифференцировании экспоненциального множителя по времени, для величин φ сокращается с умноженным на β массовым членом, а для величин χ эти два члена складываются. *Благодаря этому появляется возможность производить разложение в ряд по степеням обратной скорости света $1/c$.* Тогда, рассматривая φ как величины нулевого порядка, мы должны считать χ величинами первого порядка. Вводя, как в (21.6), операторы

$$\pi_k = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k,$$

получаем, сначала с учетом величин первого порядка,

$$\chi = \frac{1}{2mc} \sum_k \sigma_k \pi_k \varphi; \tag{22.3а}$$

в следующем приближении имеем

$$\chi = \frac{1}{2mc} \sum_k \sigma_k \pi_k \varphi + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi_0 \right) \sum_k \sigma_k \pi_k \varphi. \tag{22.3б}$$

Подставляя это в (22.2а) и сохраняя все величины до порядка $1/c^2$ включительно, находим

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - e\Phi_0 \varphi + \frac{1}{2m} \sum_k \sum_l \sigma_k \sigma_l \pi_k \pi_l \varphi + \\ + \frac{1}{4m^2c^2} \sum_k \sum_l \sigma_k \pi_k \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi_0 \right) \sigma_l \pi_l \varphi = 0.$$

Отделяя члены с $k = e$ и $k \neq e$ и принимая во внимание соотношения (21.7) и (18.18), получаем далее

$$\left(1 + \frac{1}{4m^2c^2} \sum_k \pi_k^2 \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - e\Phi_0 \varphi \right) + \left\{ \frac{1}{2m} \sum_k \pi_k^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \sum_k (\mathcal{H}_i \sigma_i) + \right. \\ \left. + \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{2} \frac{1}{mc} \left(\sum_i [\mathcal{E} \times \pi]_i \sigma_i \right) - i \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i \mathcal{E}_i \pi_i \right\} \varphi = 0. \tag{22.4}$$

Здесь перед $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ появляется множитель, соответствующий поправке на изменение массы, затем — нерелятивистское выражение для взаимодействия спина с внешним магнитным полем с правильным значением — $e\hbar/2mc$ спинового магнитного момента, далее — соответствующий поправке Томаса член взаимодействия с внешним электрическим полем с правильным множителем $^1/_2$ и, наконец, своеобразный дополнительный член, впервые найденный Дарвином [18]. Можно, впрочем, получить это волновое уравнение и непосредственно, подставляя (22.3а) в строгое волновое уравнение второго порядка (21.8).

Полученный результат содержит доказательство того, что при условии

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi_0 \right) \varphi \ll 2mc^2 \varphi \tag{22.5}$$

из волнового уравнения Дирака в первом приближении вытекает нерелятивистская квантовая механика спина. Этого приближения достаточно, например, если мы будем сравнивать собственные значения энергии в обеих теориях. Однако существенно, что в этом приближении обе теории приводят также к совпадающим выводам о величине вероятностей перехода

[18] *C. G. Darwin*. Proc. Roy. Soc. London, 1928, **A118**, 654.

при испускании света. Согласно принципу соответствия, это можно показать, сравнивая выражения для вектора тока в обеих теориях.

Для такого сравнения целесообразно сначала преобразовать вектор тока

$$s_\mu = i\,\psi^\dagger\gamma^\mu\psi$$

по методу, предложенному Гордоном[19]. Подставим теперь в соответствии с волновыми уравнениями (III) и (III†) в это выражение один раз вместо ψ

$$-\frac{i}{mc}\sum_\nu \gamma^\nu\left(p_\nu+\frac{e}{c}\Phi_\nu\right)\psi,$$

а в другой раз вместо $\psi^\dagger$

$$+\frac{i}{mc}\sum_\nu\left[\left(p_\nu-\frac{e}{c}\Phi_\nu\right)\psi^\dagger\right]\gamma^\nu$$

и результаты сложим. Отделяя члены с $\mu=\nu$ и $\mu\neq\nu$, получаем:

$$s_\mu = s_\mu^{(0)}+s_\mu^{(1)}, \qquad (22.6)$$

$$s_\mu^{(0)} = -\frac{1}{2m_0c}\left\{\left[\left(p_\mu-\frac{e}{c}\Phi_\mu\right)\psi^\dagger\right]\psi-\psi^\dagger\left(p_\mu+\frac{e}{c}\Phi_\mu\right)\psi\right\}, \qquad (22.7)$$

$$s_\mu^{(1)} = \frac{\hbar}{2mc}\sum_\nu\frac{\partial M_{\mu\nu}}{\partial x_\nu}, \qquad (22.8)$$

где

$$M_{\mu\nu} = -M_{\nu\mu} = i\psi^\dagger\gamma^\mu\gamma^\nu\psi. \qquad (22.9)$$

Здесь $M_{\mu\nu}$ можно рассматривать как плоский тензор поляризации и намагничивания. Примечательно, что имеется равенство

$$\sum_{\mu=1}^{4}\frac{\partial s_\mu^{(1)}}{\partial x_\mu}=0,$$

так что $s_k^{(0)}$ и $s_k^{(1)}$ удовлетворяют уравнению непрерывности по отдельности. Переходя к ψ^*, получаем для пространственных компонент плотности тока выражения:

$$i_k^{(0)} = cs_k^{(0)} = \frac{1}{2m_0}\left\{\psi^*\left(p_k+\frac{e}{c}\Phi_k\right)\beta\psi-\left[\left(p_k-\frac{e}{c}\Phi_k\right)\psi^*\right]\beta\psi\right\}, \qquad (22.7')$$

$$i_k^{(1)} = cs_k^{(1)} = \frac{\hbar}{2m}\sum_{\nu=1}^{4}\frac{\partial M_{k\nu}}{\partial x_\nu}; \qquad (22.8')$$

$$M_{kl} = -M_{lk} = \frac{1}{i}(\psi^*\beta\alpha^k\alpha^l\psi) \quad \text{для} \quad k\neq l \quad \text{и} \quad k,l=1,2,3, \qquad (22.9')$$

$$M_{k4} = (\psi^*\beta\alpha^k\psi).$$

---

[19] *W. Gordon.* Z. Phys., 1927, 50, 630.

Переходя опять к записи в расщепленной форме в соответствии с (22.1) и выбирая матрицы α^k и β в виде (18.19), увидим, что компоненты M_{k4} оказываются порядка $1/c^2$, тогда как компоненты M_{kl}, если отбросить члены порядка $1/c^2$, становятся равными

$$M_{12} = -M_{21} = (\varphi^* \sigma_3 \varphi), \ \ldots \tag{22.10}$$

Итак, если пренебречь членами порядка $1/c^2$, *то* $i_k^{(0)}$ *действительно совпадает с выражением для тока в нерелятивистской теории.* Хотя дополнительный член

$$\mathbf{i} = \mathrm{rot}\,(\varphi^* \sigma \varphi) \tag{22.11}$$

согласно формулам (15.20) и (15.23) и не вызывает дипольного излучения, так как после интегрирования по объему все его матричные элементы обращаются в нуль, он все же должен приниматься во внимание при расчете квадрупольного излучения и излучения более высокой мультипольности.

Представляет интерес сравнить выражения (21.16) и (21.19) для момента импульса P_{ik} с выражением для магнитного момента

$$\overline{M}_{ik} = \frac{(-e)}{2c}\int (x_i i_k - x_k i_i)\, d^3x = \int \psi^* \left[\frac{(-e)}{2mc}(x_i \pi_k - x_k \pi_i)\beta + \right.$$
$$\left. + \frac{(-e)\hbar}{2mc}\frac{1}{i}(\alpha^i \alpha^k \beta)\right] \psi d^3x. \tag{22.12}$$

Ввиду наличия в этом выражении матрицы β обе части $\overline{M}_{ik}$ в общем случае уже не будут пропорциональны соответствующим частям P_{ik}. Пропорциональность имеется только для малых скоростей частицы, когда величинами порядка v^2/c^2 можно пренебречь. В этом случае отношение магнитного момента к механическому для первой части равно $-e/2mc$, для второй части $-e/mc$ в соответствии с требованиями опыта [20].

Для рассмотрения проблемы рассеяния излучения на основе принципа соответствия Валлер [21] провел подробное сравнение следствий, вытекающих из волнового уравнения Дирака и из нерелятивистского волнового уравнения. В первом случае оператор возмущения функции Гамильтона равен просто $\sum_{k=1}^{3} e\,(\alpha^k \Phi_k)$, причем в качестве Φ_k берется векторный потенциал внешнего поля излучения; в противоположность нерелятивистской теории функция возмущения здесь не содержит членов, пропорциональных Φ_k^2. Так как в нерелятивистской теории для случая, когда квант падающего излучения $h\nu$ велик по сравнению с работой ионизации системы и мал по сравнению с mc^2, главную роль в рассеянном излучении играют именно эти квадратичные по Φ_k^2 члены (см. разд. А, § 15), то с первого

---

[20] См. также *C. G. Darwin.* Proc. Roy. Soc. London, 1928, **A120**, 621; о величине магнитного момента водородоподобных атомов см.: *G. Breit.* Nature, 1928, **122**, 649.

[21] *J. Waller.* Z. Phys., 1929, **58**, 75.

взгляда можно было бы даже усомниться, совпадают ли хотя бы приблизительно следствия из волнового уравнения Дирака с результатами нерелятивистской теории. Однако здесь оказалось, что из матричных элементов оператора $\sum_k \alpha^k \Phi_k$, соответствующих переходам из состояний с положительной энергией в состояния с отрицательной энергией, в формуле для интенсивности рассеянного излучения в конце концов получаются именно те члены, которые в нерелятивистской теории возникают благодаря части функции Гамильтона, пропорциональной $\sum_k \Phi_k^2$. Это весьма существенное обстоятельство, так как из него следует, что нельзя просто вычеркивать матричные элементы функции возмущения, отвечающие упомянутым переходам. В частности, эти матричные элементы оказываются существенными для согласования результатов относительно интенсивности рассеяния излучения свободными электронами в случае $h\nu \ll mc^2$, получаемых, с одной стороны, в теории Дирака, а с другой — в классической теории (формула Томсона).

§ 23. Предельный переход к классической релятивистской механике частицы

Релятивистская квантовая теория в двух предельных случаях должна переходить в известные теории, а именно: с одной стороны, в нерелятивистскую волновую механику, с другой — в классическую релятивистскую механику частицы. Оба эти предельных случая грубо можно охарактеризовать тем, что в первом из них $c \to \infty$, во втором $h \to 0$. Первый случай был рассмотрен в предыдущем параграфе, второй же мы обсудим теперь. Он имеет важное значение, например, при рассмотрении опытов по отклонению во внешних электрических полях электронов, движущихся со скоростями, сравнимыми со скоростью света; как известно, в таких опытах была определена зависимость массы частицы от ее скорости.

Классическая релятивистская механика частицы с зарядом $(-e)$ и массой покоя m основывается на функции Гамильтона

$$H(p_k, x_k) = c\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3}\left(p_k + \frac{e}{c}\Phi_k\right)^2} - e\Phi_0 \tag{23.1}$$

и вытекающих из нее канонических уравнениях движения:

$$\dot{x}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial x_k}. \tag{23.2}$$

Введя величины

$$\pi_k = p_k + \frac{e}{c}\Phi_k,$$

можно написать эти уравнения также в виде:

$$\dot{x}_k = \frac{c\pi_k}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_{k=1}^{3} \pi_k^2}}, \qquad \dot{\pi}_k = (-e)\left(\mathscr{E}_k + \frac{1}{2}[\dot{\mathbf{x}} \times \mathscr{H}]_k\right), \tag{23.3}$$

где $\mathscr{E}$ и $\mathscr{H}$, как и прежде, — напряженности поля, получаемые из потенциалов Φ_0, Φ_k.

Для ответа на вопрос, можно ли получить эти уравнения из волнового уравнения в качестве предельного случая, необходимо совершить предельный переход от волнового уравнения к геометрической оптике, подобный тому, который был проделан в разд. А, § 12 для нерелятивистской волновой механики. Аналогично соотношению (12.1) мы положим и здесь

$$\psi_\rho = a_\rho e^{\frac{i}{\hbar} S} \tag{23.4}$$

и разложим a_ρ в ряд по степеням $\hbar/i$:

$$a_\rho = a_{0\rho} + \frac{\hbar}{i} a_{1\rho} + \ldots \tag{23.5}$$

При этом существенно и необходимо, чтобы волновая функция (эйконал) S не зависела от индекса ρ, так как иначе при подстановке в волновое уравнение показательный множитель не будет сокращаться и потому разложение в ряд по степеням окажется невозможным. Теперь, подставляя (23.4) в волновое уравнение (21.4) и вводя обозначения:

$$\pi_0 = -\frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{e}{c}\Phi_0, \qquad \pi_k = \frac{\partial S}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\Phi_k, \tag{23.6}$$

находим

$$\left(-\pi_0 + \sum_{k=1}^{3} \alpha^k \pi_k + \beta mc\right) a + \frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial a}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \alpha^k \frac{\partial a}{\partial x_k}\right) = 0. \tag{23.7}$$

Индексы здесь снова опущены, так что a (в отличие от S, π_0, π_k) следует рассматривать как матрицу-столбец, как раньше ψ. Подставляя разложение (23.5) для a, получаем далее последовательно уравнения:

$$\left(-\pi_0 + \sum_k \pi_k \alpha^k + mc\beta\right) a_0 = 0, \tag{23.8}$$

$$\left(-\pi_0 + \sum_k \pi_k \alpha^k + mc\beta\right) a_1 = -\left(\frac{1}{c}\frac{\partial a_0}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \alpha^k \frac{\partial a_0}{\partial x_k}\right), \tag{23.9}$$

. . . .

Для того чтобы однородная система уравнений (23.8) имела нетривиальные решения, величины π_0, π_k должны удовлетворять условию

$$-\pi_0^2+\sum_{k=1}^{3}\pi_k^2+m^2c^2=0. \qquad (23.10)$$

В силу (23.6) это условие идентично уравнению в частных производных Гамильтона — Якоби в механике частицы. Анализ уравнения (23.9) показывает [22], что в областях, достижимых для частицы в классической механике, т. е. там, где π_0 и π_k вещественны, для величины

$$\rho=(a_0^*a_0)$$

выполняется уравнение непрерывности

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\frac{c\pi_k}{\pi_0}\right)=0.$$

Вследствие условия (23.10) и равенства

$$\frac{\partial H}{\partial p_k}=\frac{c\pi_k}{\pi_0}$$

это означает, что частицы движутся по траекториям классической механики, определяемым уравнениями (23.2). Этот вывод полностью аналогичен соответствующему выводу из нерелятивистской волновой механики, и условием малости коэффициента a_1 по сравнению с a_0 здесь также служит требование, чтобы градиент длины волны материи был численно мал по сравнению с единицей.

Но для релятивистской волновой механики характерно то обстоятельство, что при этом предельном переходе получаются траектории для частиц без спина. Влияние спина на изменение плотности и тока частицы в пространстве и времени проявляется только в амплитудах a_1, содержащих также эффекты дифракции; однако уже в этом следующем приближении понятие траектории вообще лишается смысла. Это происходит потому, что магнитный спиновый момент пропорционален кванту действия, и эффекты, обусловленные спином, описываются теорией Дирака автоматически, без введения какого-либо нового дополнительного предположения.

Это подтверждает тезис Бора [23]: *спиновый момент электрона никогда не может быть однозначным образом отделен от орбитального момента и*

---

[22] Доказательство см.: *W. Pauli.* Helv. phys. acta, 1932, 5, 479. (Русск. перев.: *В. Паули.* Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*).

[23] *N. Bohr.* Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin, 1931, S. 9; далее, *N. Bohr.* J. Chem. Soc., 1932, 134, 349, особенно стр. 367 и 368. (Русск. перев. *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 2. М., 1971, стр. 75.— *Ред.*).

измерен посредством таких опытов, в которых применимо понятие классической траектории частицы. Действительно, рассматривая опыты, имеющие целью определить спиновый момент свободного электрона по отклонению в соответствующих внешних силовых полях (например, с помощью устройства, аналогичного примененному в опыте Штерна — Герлаха с молекулярными пучками), мы всякий раз сталкиваемся со следующей типичной ситуацией. Чтобы отклонение не маскировалось дифракционными явлениями, пучки должны иметь достаточно большие размеры. Но тогда сила Лоренца, возникающая вследствие изменения напряженности поля в пределах пучка, всегда делает невозможным наблюдение отклонения, вызываемого силой, действующей лишь на спин [24].

Тем не менее для доказательства наличия у свободного электрона спина возможны другие опыты, не имеющие отношения к классической механике и к понятию траектории. Здесь представляет интерес прежде всего возможность обнаружения поляризации электронных волн. Аналогично известному опыту в классической волновой оптике при последовательном двукратном рассеянии электронного пучка на атоме (или при последовательном двукратном отражении от зеркала) интенсивность вторично рассеянного пучка будет зависеть не только от угла рассеяния (угла отражения), но и от угла Φ между плоскостью, проведенной через первичный и первичнорассеянный пучок, и плоскостью, образованной первично- и вторичнорассеянными пучками. При этом в противоположность классической оптике, где интенсивность J вторичнорассеянного луча зависит только от $\cos^2\Phi$, для электронов эта интенсивность при фиксированных углах рассеяния будет зависеть от $\cos\Phi$ линейно, т. е. будет иметь вид

$$J = J_0(1 + \delta\cos\Phi).$$

Для рассеяния электрона на неэкранированном ядре этот эффект был рассчитан Моттом [25].

Другая разновидность возможных поляризационных опытов может быть реализована с помощью предварительно ориентированных атомов [26]. Мы не будем обсуждать здесь эти проблемы более подробно, поскольку пока еще не проведены не вызывающие сомнений опыты, допускающие однозначное сравнение с теорией.

---

[24] Более подробную дискуссию см. в работах: *N. F. Mo t.* Proc. Roy. Soc. London, 1929, **A124**, 425; *C. G. Darwin.* Proc. Roy. Soc. London, 1930, **A130**, 632; далее см. «Rapport Congres de Solvay», 1930, реферат В. Паули о магнитном моменте электрона. (Русск. перев.: *В. Паули.* Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*).

[25] *N. F. Mott.* Proc. Roy. Soc. London, 1929, **A124**, 425.

[26] См. *A. Landé.* Naturwissenschaften, 1929, **17**, 634; *E. Fues, H. Hellmann.* Phys. Z., 1930, **31**, 465; *N. F. Mott.* Proc. Roy. Soc. London, 1929, **A125**, 222; далее см. цит. в прим. 24 сольвеевский доклад в «Rapport Congres de Solvay», 1930.

§ 24. Переходы в состояния с отрицательной энергией. Границы теории Дирака

В случае свободного электрона мы уже видели, что волновое уравнение наряду с собственными решениями с положительной энергией имеет также собственные решения с отрицательной энергией. Это может, как впервые было показано Клейном [27], в присутствии силовых полей приводить к своеобразным парадоксам.

Рассматривая сначала классическую теорию при наличии внешних сил, видим, что здесь дифференциальное уравнение Гамильтона — Якоби (23.10) допускает два решения:

$$\pi_0 = + \sqrt{m^2c^2 + \sum_k \pi_k^2},$$

$$\pi_0 = - \sqrt{m^2c^2 + \sum_k \pi_k^2}.$$

Последний случай соответствует отрицательной кинетической энергии частицы и функции Гамильтона

$$H = -c \sqrt{m^2c^2 + \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c}\,\Phi_k\right)^2} - e\Phi_0. \qquad (24.1)$$

Уравнение движения получаем из (23.3), тоже изменив знак перед квадратным корнем, так что при неизмененных $\dot{\pi}_k$ имеем

$$\dot{x}_k = -\frac{c\pi_k}{\sqrt{m^2c^2 + \sum_k \pi_k^2}}. \qquad (24.2)$$

Таким образом, в этом случае ускорение направлено противоположно силе. Области, соответствующие при данной величине полной энергии (кинетической плюс потенциальной) функции (23.1) (с положительной кинетической энергией), всегда полностью отделяются в пространстве конечными промежуточными областями от областей, соответствующих функции (24.1) (для отрицательной кинетической энергии) при *том же* значении полной энергии.

Переходя теперь к волновой механике, рассмотрим частный случай одномерного электрического поля ($\Phi_k = 0$, Φ_0 зависит только от x) и волновой функции, зависящей только от x (движение вдоль направления x); допустим еще, что Φ_0 непрерывно убывает с ростом x. Тогда при

---

[27] *O. Klein.* Z. Phys., 1929, 53, 157.

заданной полной энергии E следует различать три области:

$$\begin{aligned} &1)\ x < a, && mc^2 < E + e\Phi_0(x), \\ &2)\ a < x < b, && -mc^2 < E + e\Phi_0(x) < mc^2, \\ &3)\ b < x, && E + e\Phi_0 < -mc^2. \end{aligned}$$

Точка $x = a$ соответствует точке поворота расположенной в области 1 классической траектории частицы с положительной кинетической энергией; лежащая правее точка $x = b$ соответствует точке поворота для проходящей в области 3 траектории частицы с отрицательной кинетической энергией при том же значении полной энергии E. Область 2 в классической механике недоступна, так как импульс

$$p(x) = \sqrt{\frac{[E + e\Phi_0(x)]^2}{c^2} - m^2c^2} \tag{24.3}$$

становится в ней мнимым.

Однако в волновой механике эта промежуточная область не является абсолютно недостижимой. Коэффициент проницаемости через нее D при весьма общих условиях дается выражением

$$D = e^{-2W}, \tag{24.4}$$

где

$$W = \frac{1}{\hbar}\int_a^b |p(x)|\,dx = \frac{1}{\hbar}\int_a^b \sqrt{m^2c^2 - \left[\frac{E + e\Phi_0(x)}{c}\right]^2}\,dx \tag{24.5}$$

означает деленный на $\hbar$ интеграл действия, взятый по промежуточной области [28]. При этом предполагается, во-первых, что W очень малое число,— практически это выполняется всегда,— и, во-вторых, что потенциал Φ_0 непрерывен. Первоначальное вычисление Клейна относится к сингулярному случаю, когда $\Phi_0(x)$ претерпевает в некоторой точке скачок, так что область 2 сводится к одной-единственной точке оси x. В этом случае, допускающем непосредственное интегрирование волнового уравнения, соотношение (24.4) перестает быть применимым.

Таким образом, первоначальная интерпретация волнового уравнения Дирака в рамках задачи одного тела ведет к следствию, что частицы с положительной массой покоя могут с конечной вероятностью пересекать промежуточную область и превращаться в частицы с отрицательной массой покоя (при сохранении суммы кинетической и потенциальной энергий). Это следствие одноэлектронной теории явно противоречит опыту.

---

[28] См. *W. Pauli*. Helv. Phys. Acta, 1932, 5, 179. (Русск. перев.: *В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.— *Ред.*), для частных видов потенциала — *F. Sauter* Z. Phys., 1931, 69, 742; 73, 547. Для однородного поля с напряженностью F величина $W = \frac{\pi}{2}\frac{m^2c^2}{\hbar eF}$.

Дирак [29] успешно разрешил эту трудность своей новой интерпретацией, известной под названием «теории дырок». Он предположил, что в вакууме каждое из состояний с отрицательной энергией занято одним электроном. В силу принципа запрета такое состояние стабильно. Далее он ввел дополнительное предположение о том, что бесконечный заряд этих электронов не создает поля, но что существует только то электростатическое поле, которое порождается отклонениями населенности состояний от нормальной заселенности физического вакуума. В этом случае незанятые состояния с отрицательной энергией ведут себя как по отношению к порождаемому ими полю, так и по отношению к внешнему полю подобно частицам с зарядом $+e$ и положительной массой, точно равной массе электрона. Эти предсказанные теорией антиэлектроны, или позитроны, были действительно открыты экспериментально.

Квантование поля позволяет дать «теории дырок» более изящную формулировку, в которой точная симметрия квантовой электродинамики по отношению к перемене знака электрического заряда (зарядовому сопряжению) находит отражение с самого начала [30].

---

[29] *P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1931, A126, 130; см. также Proc. Roy. Soc. London, 1931, A133, 60; *J. R. Oppenheimer.* Phys. Rev., 1930, 35, 939.

[30] Как уже указывалось ранее, параграфы, посвященные квантованию поля, которые имелись в первом издании, из второго издания исключены.— *Прим. ред.*

СТАТЬИ

1920

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ДИАМАГНЕТИЗМЕ ОДНОАТОМНОГО ГАЗА *

1. Дебаю [1] недавно удалось показать, что ван-дер-ваальсовские силы притяжения определяются только диэлектрической постоянной рассматриваемого газа и квадрупольными моментами его молекул или атомов. Под квадрупольными моментами понимают суммы

$$\sum ex^2,\ \sum ey^2,\ \sum ez^2,\ \sum exy,\ \sum exz,\ \sum eyz,$$

взятые по всем заряженным частицам газа.

В частности, аналогично тому, как это делается в механике при рассмотрении момента инерции, можно так выбрать оси, чтобы последние три суммы обратились в нуль. Для таких главных осей квадрупольные моменты равны:

$$\begin{gathered}\Theta_1 = \sum e\xi^2,\ \Theta_2 = \sum e\eta^2,\ \Theta_3 = \sum e\zeta^2,\\ \left(\sum e\xi\eta = \sum e\xi\zeta = \sum e\eta\zeta = 0\right).\end{gathered} \tag{1}$$

При этом в выражение для ван-дер-ваальсовской силы главные моменты Θ_1, Θ_2, Θ_3 будут входить лишь в комбинации

$$\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - (\Theta_1\Theta_2 + \Theta_1\Theta_3 + \Theta_2\Theta_3) = \frac{1}{2}\left[(\Theta_1 - \Theta_2)^2 + (\Theta_1 - \Theta_3)^2 + (\Theta_2 - \Theta_3)^2\right]. \tag{2}$$

Определенную таким образом величину τ Дебай сумел вычислить для ряда газов по экспериментально найденным значениям постоянной Ван-дер-Ваальса a, независимо от температурного хода внутреннего трения.

2. В связи с этим было бы интересно найти еще какие-нибудь свойства веществ, не зависящие от *конкретной* структуры молекул или атомов и полностью определяемые квадрупольными моментами Θ_1, Θ_2, Θ_3. Одним

---

* *Theoretische Bemerkungen über den Diamagnetismus einatomiger Gase.*— Z. Phys., 1920, 2, 201—205.

[1] *P. Debye.* Phys. Z., 1920, 21, 178.

из таких свойств является диамагнетизм, по крайней мере, если речь идет об одноатомном газе. Для других агрегатных состояний эта проблема значительно усложняется из-за взаимодействия молекул (атомов). Как будет показано дальше, даже вопрос о диамагнитной восприимчивости многоатомного газа не является абсолютно ясным.

Что же касается одноатомных газов, то отсутствие у них парамагнетизма может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, атом в естественном (невозбужденном) состоянии в отсутствие внешнего поля может не иметь магнитного момента. Во-вторых, атом может обладать магнитным моментом, но при наложении внешнего магнитного поля для направлений магнитных осей атомов не будет устанавливаться распределение Максвелла — Больцмана, вероятности этих направлений останутся неизвестными, так как в целом намагничения не произойдет [2]. Вопрос о том, какая из этих возможностей соответствует действительности, можно было бы решить с помощью измерений магнитной восприимчивости паров щелочных металлов; однако в настоящее время такие измерения неизвестны. Если судить по моделям, то атомы щелочных металлов должны обладать некоторым магнитным моментом. Для последующих рассуждений ответ на этот интересный сам по себе вопрос значения не имеет.

Незначительная модификация известного анализа, данного Ланжевеном, позволяет вычисление диамагнетизма атома проводить по следующей схеме. По теореме Лармора вся система электронов атома при наложении внешнего магнитного поля напряженностью H приобретает дополнительную угловую скорость вокруг направления этого поля, равную

$$\omega = \frac{1}{2}\eta H, \tag{3}$$

где

$$\eta = \frac{e}{mc} = 1{,}77\cdot 10^7 \tag{4}$$

представляет собой удельный заряд электрона. Никаких предположений относительно орбит электронов в атоме не делается. (Справедливость теоремы Лармора для молекулы непосредственно не очевидна, и в этом состоит главная причина, по которой мы исключаем из рассмотрения многоатомные газы.) Это вынужденное вращение вокруг направления магнитного поля создает магнитный момент, направленный противоположно вектору напряженности поля H; величина этого момента, приходящаяся на один атом, равна

$$m = \frac{1}{2c}\overline{\sum er^2\omega} = \frac{\eta}{4c}H\overline{\sum er^2}, \tag{5}$$

---

[2] До сих пор, ничуть не сомневаясь, строили модели диамагнитного гелия, обладающие магнитным моментом. Если бы это соответствовало действительности, то мы имели бы вторую из названных возможностей. Молекулы же H_2 и N_2, как показали теоретические исследования линейчатых спектров, проведенные Ленцем (*W. Lenz*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1919, 21, 632), в невозбужденном состоянии магнитного момента, по-видимому, не имеют.

где r — расстояние от электрона до оси, проведенной через ядро атома в направлении внешнего поля (следовательно, эта величина в случае некруговых орбит или же круговых орбит, плоскость которых не перпендикулярна магнитной оси, зависит от времени); черта сверху означает усреднение по времени, а сумма берется по всем электронам атома. Необходимо еще произвести усреднение по всем ориентациям атома относительно направления поля. Пусть ось z системы координат x, y, z выбрана в направлении поля, α_1, α_2, α_3 — косинусы углов, которые оси x, y, z образуют с главными осями ξ, η, ζ, и, наконец, R — расстояние от электрона до положительного ядра. Тогда

$$z = \xi\alpha_1 + \eta\alpha_2 + \zeta\alpha_3$$

и, если обозначить для краткости

$$\overline{\sum eR^2} = \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = \Theta,$$

то

$$\overline{\sum er^2} = \Theta - \overline{\sum ez^2} = \Theta - (\Theta_1\alpha_1^2 + \Theta_2\alpha_2^2 + \Theta_3\alpha_3^2). \tag{6}$$

При усреднении по всем ориентациям атома получим [3]

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2} = \overline{\alpha_3^2} = \frac{1}{3},$$

следовательно,

$$\overline{\sum er^2} = \frac{2}{3}\Theta \tag{7}$$

и в силу (5)

$$m = \frac{\eta}{6c} H\Theta. \tag{8}$$

Момент, приходящийся на 1 грамматом, получается отсюда при умножении на число Лошмидта, равное $6{,}06 \cdot 10^{23}$ 1/*моль*. Таким образом, магнитная восприимчивость диамагнитного атома окончательно равна [4]

$$\chi_A = \frac{\eta}{6c} L\Theta. \tag{9}$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$\chi_A = 5{,}96 \cdot 10^{19}\Theta, \qquad \Theta = 1{,}68 \cdot 10^{-20}\chi_A. \tag{9a}$$

---

[3] Предполагается, что все ориентации равновероятны. Вследствие пространственного квантования это предположение может приводить к ошибке в численном коэффициенте, входящем в окончательную формулу, но оно, безусловно, не сказывается на порядке величины вычисленной восприимчивости, а следовательно, и на конечном результате этой статьи.

[4] Следовательно, до тех пор пока членами второго порядка относительно H и взаимодействием между атомами можно пренебречь, теория в случае одноатомных газов будет давать точную температурную зависимость диамагнитной восприимчивости.

3. Эта простая связь позволяет, по-видимому, указать еще одну комбинацию электрических главных моментов Θ_1, Θ_2, Θ_3, кроме τ, а именно их сумму. Значение обеих комбинаций позволило бы получить достоверные сведения о структуре атомов. К сожалению, этот путь, по крайней мере в настоящее время, закрыт.

Сведения о магнитных свойствах одноатомного газа, которыми мы располагаем, крайне скудны. Во-первых, Тенцлер[5] измерил магнитную восприимчивость $\varkappa$ гелия и аргона и нашел, что

$$\varkappa_{\mathrm{He}} = -1{,}75\cdot 10^{-9},$$
$$\varkappa_{\mathrm{Ar}} = -9{,}53\cdot 10^{-9};$$

затем Такэ Сонэ[6] получил восприимчивость Ar как разность между восприимчивостью атмосферного и химически чистого азота. Оказалось, что

$$\varkappa_{\mathrm{Ar}} = -10{,}4\cdot 10^{-9}.$$

По поводу измерений Тенцлера следует заметить, что они представляют собой относительные измерения. При вычислении абсолютного значения $\varkappa$ восприимчивость O_2 предполагалась равной

$$\varkappa_{O_2} = +0{,}123\cdot 10^{-6}.$$

Согласно более точным измерениям Такэ Сонэ[6], $\varkappa_{O_2}$ следует взять равной

$$\varkappa_{O_2} = +0{,}148\cdot 10^{-6}.$$

Поэтому значения, полученные Тенцлером, надо еще умножить на 1,20:

$$\varkappa_{\mathrm{He}} = -2{,}10\cdot 10^{-9}, \qquad \varkappa_{\mathrm{Ar}} = -11{,}4\cdot 10^{-9}.$$

Эти значения находятся в удовлетворительном согласии с данными Сонэ. Все результаты приведены к 0° С и давлению 760 *мм* рт. ст. Умножив на объем моля, получим величину магнитной восприимчивости газов:

для	He	$\chi_A = 4{,}6\cdot 10^{-5}$	(Тенцлер, испр.),
для	Ar	$\chi_A = 25{,}2\cdot 10^{-5}$	(Тенцлер, испр.),
		$\chi_A = 23{,}3\cdot 10^{-5}$	(Сонэ),

а по формуле (9а) вычислим:

$$\Theta_{\mathrm{He}} = 7{,}7\cdot 10^{-25}, \qquad \Theta_{\mathrm{Ar}} = 42\cdot 10^{-25}\ (39\cdot 10^{-25}).$$

Однако с точки зрения кинетической теории газов и модельных представлений эти значения совершенно невероятны! При размерах атома порядка 10^{-8} величина Θ должна быть для He самое большее от $7\cdot 10^{-26}$ до

---

[5] *Tänzler*. Ann. Phys., 24, 931, 1907.
[6] *Také Soné*. Philos. Mag., 39, 305, 1920.

$8 \cdot 10^{-26}$, а для Ar — от $10 \cdot 10^{-26}$ до $30 \cdot 10^{-26}$. *Таким образом, экспериментальные значения магнитной восприимчивости* He *и* Ar *по крайней мере в 10 раз превышают теоретические значения.* Это тем более удивительно, что при построении теории мы не опирались ни на какие другие понятия, кроме силы Лоренца и закона Био — Савара, и в поведении основных орбит (*s*-термов), согласно результатам Зоммерфельда [7], в случае эффекта Зеемана нет никаких аномалий. Хотя в проведенных измерениях ошибка, по-видимому, не может составлять более 30%, все же не исключена возможность, что столь трудно объяснимое расхождение между теорией и экспериментом обусловлено ошибкой измерения [8]. Цель нашей статьи заключается в том, чтобы побудить экспериментаторов к новым измерениям, которые позволят решить этот важный вопрос.

Получена 18 июня 1920 г.

---

[7] *A. Sommerfeld.* Naturwissenschaften, 1920, 8, 61.

[8] Значения диамагнитной восприимчивости, приводимые Сонэ для многоатомных газов, по порядку величины дают вполне удовлетворительное согласие с теоретическими данными.

О КВАНТОВАНИИ ВОЗМУЩЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ *

(Совместно с М. Борном)

Точно проинтегрировать с помощью разделения переменных уравнения движения механической системы и получить условия квантования удается лишь в очень немногих случаях. Обычно приходится обращаться к приближенным методам и, приняв за исходное приближение какую-нибудь точно интегрируемую систему и рассматривая отклонения от нее как малые возмущения, вычислять энергию как функцию квантовых чисел с помощью метода последовательных приближений. Такой подход представляется естественным при изучении действия внешних полей на атомные и молекулярные системы, например в случае эффектов Штарка и Зеемана. Именно таким образом, как будет показано в соответствующем месте, удается получить закономерности в структуре полос в инфракрасной области спектра. Наконец, метод теории возмущений позволяет ответить на вопрос об обратном влиянии теплового вращения и колебаний ядер молекул на орбиты электронов.

Как известно, метод квантования, основанный на рассмотрении возмущений электронных орбит, был впервые введен в теорию и применен к решению широкого круга конкретных задач Бором [1] и Крамерсом [2]. Однако этот метод позволяет вычислять энергию возмущенной системы лишь в *первом* приближении, что достаточно не во всех случаях. *В этой работе мы, отправляясь от метода теории возмущений, предложенного Бором и Крамерсом, развиваем наглядный и последовательный формализм, позволяющий вычислять сколь угодно высокие приближения.* Этому обстоятельству мы уделяем особое внимание. Первое приближение, получаемое по нашему методу, совпадает с приближением Бора — Крамерса. Наш формализм можно рассматривать как обобщение метода, примененного Борном и Броди [3] к рассмотрению одного частного случая — системы связанных осцилляторов со слабой ангармонической связью. Что касается вычислительной стороны нашего метода, то здесь мы разделяем точку зрения Крамерса, по мнению которого задача сводится к отысканию *угловых переменных* для возмущенной системы. Поскольку соответствующие соображения в работе Крамерса изложены весьма кратко [4],

---

* *Über die Quantelung gestörter mechanischer Systeme.*— Z. Phys., 1922, **10**, 137—158.

[1] *N. Bohr.* Kopenhagener Akad., 1918, Part I, II.

[2] *H. A. Kramers.* Z. Phys., 1920, 3, 201.

[3] *M. Born, E. Brody.* Z. Phys., 1921, 6, 140. Соответствующее обобщение было также использовано Беккером в его работе по эффекту Штарка в спектрах щелочных металлов (*R. Becker.* Z. Phys., 1922, 9, 332).

[4] См. *H. A. Kramers.* Z. Phys., 1921, 6, 207, в особенности примечание.

различие между невырожденной и вырожденной исходной системах и возникновение в последнем случае вековых возмущений, которыми определяется характер соответствующих условий квантования, изложены у нас несколько иначе (§ 2), хотя приводимые нами рассуждения во многом не новы и содержатся еще в работах Бора и Крамерса.

В § 3 мы рассматриваем вопрос о сходимости нашего метода. Там же сравниваем наш метод с существенно отличным от него методом, развитым в последнее время и опубликованным в ряде работ Эпштейном [5].

Наш подход в некоторых пунктах отличается от подхода Эпштейна.

§ 1. Невозмущенная система невырождена

Предположим, что невозмущенная система является периодической и может быть точно проинтегрирована с помощью метода разделения переменных. Пусть w_k^0 — угловые переменные этой системы, J_k^0 — канонически-сопряженные им переменные действия и $H_0(J_k^0)$ — функция Гамильтона, зависящая лишь от J_k^0.

Предположим также, что эта система невырождена. Тогда между основными частотами системы

$$\nu_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0} \tag{1}$$

не существует целочисленных линейных соотношений, выполняющихся тождественно относительно J_k^0. Число условий квантования в этом случае равно числу f степеней свободы: каждая из величин J_k^0, соответствующая квантованной траектории невозмущенной системы, кратна h.

Добавим теперь к функции Гамильтона H_0 возмущающую функцию, которую будем считать разложенной в ряд по степеням малого параметра λ. Тогда функция Гамильтона H возмущенной системы будет иметь вид

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \ldots \tag{2}$$

Представим себе, что в качестве переменных в H, так же как и в H_0, выбраны величины J_k^0, w_k^0. Поскольку H — однозначная функция пространственных координат, величины $H_1, H_2, \ldots$ должны быть периодическими функциями угловых переменных $w^0{}_k$ с периодом 1 и, кроме того, произвольно зависеть от J_k^0. Для возмущенной системы величины J_k^0, w_k^0 удовлетворяют уравнениям Гамильтона:

$$\frac{dJ_k^0}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial w_k^0}, \qquad \frac{dw_k^0}{dt} = \frac{\partial H}{\partial J_k^0}. \tag{3}$$

---

[5] *P. Epstein.* Z. Phys., 1922, 8, 211, 305; 9, 92.

Как видно из этих уравнений, переменные действия J_k^0 для возмущенной системы не являются постоянными по времени, а угловые переменные w_k^0 — линейными функциями времени.

Таким образом, все сводится к тому, чтобы найти такие функции J_k, w_k от J_k^0, w_k^0, которые относительно возмущенной системы обладали бы такими же свойствами, как и величины J_k^0, w_k^0 относительно невозмущенной системы. Перечислим эти свойства:

1) величины J_k, w_k должны быть канонически-сопряженными;

2) функция Гамильтона H должна зависеть лишь от J_k;

3) декартовы координаты частиц (электронов и ядер), образующих механическую систему, должны быть периодическими функциями переменных w_k.

Если эти требования выполнены, то J_k — величины, подлежащие квантованию в случае возмущенной системы, а w_k — угловые переменные той же системы, поскольку в силу уравнений Гамильтона и свойства 2 они являются линейными функциями времени.

Переход от J_k^0, w_k^0 к J_k, w_k ввиду свойства 1 должен быть каноническим (контактным) преобразованием, вследствие чего должно выполняться соотношение

$$\sum_k (J_k^0 dw_k^0 - J_k dw_k) = dF^* \text{ (полный дифференциал).}$$

Вместо него можно написать также, что

$$\sum_k (J_k^0 dw_k^0 + w_k dJ_k) = d\left(F^* + \sum_k J_k w_k\right) = dF.$$

Если считать, что F — функция переменных J_k, w_k^0, то

$$J_k^0 = \frac{\partial F}{\partial w^0}, \quad w_k = \frac{\partial F}{\partial J_k}. \tag{4}$$

В соответствии со свойством 3 декартовы координаты частиц должны быть периодическими функциями переменных w_k^0 и, следовательно, переменных w_k. Таким образом, единичный куб в w^0-пространстве должен соответствовать единичному кубу в w-пространстве. Иначе говоря, должны выполняться соотношения

$$w_k = w_k^0 + \text{периодическая функция от } w_k \text{ (с периодом 1).}$$

Но тогда из уравнений (4) следует, что

$$F = \sum_k J_k w_k^0 + \text{периодическая функция } w_k^0 \text{ (с периодом 1).} \tag{5}$$

Так имобразом, задача сводится к следующей: *найти функцию* $F(J_k, w_k^0)$,

обладающую свойством (5), *и такую, что функция H после подстановки* $J_k^0 = \partial F/\partial w_k^0$:

$$H = H_0\left(\frac{\partial F}{\partial w_k^0}\right) + \lambda H_1\left(\frac{\partial F}{\partial w_k^0}, w_k^0\right) + \lambda^2 H_2\left(\frac{\partial F}{\partial w_k^0}, w_k^0\right) + \ldots, \quad \text{(2a)}$$

не будет зависеть от w_k^0.

Чтобы удовлетворить этим требованиям, представим прежде всего функцию F в виде ряда по степеням λ:

$$F = \sum_k J_k w_k^0 + \lambda F_1 + \lambda^2 F_2 + \ldots \quad (6)$$

Для обоснования правильности первого члена этого ряда $\sum_k J_k w_k^0$ заметим, что при $\lambda = 0$ должны выполняться равенства $J_k = J_k^0$, $w_k = w_k^0$, откуда в силу соотношений (4) получаем $F = \sum_k J_k w_k^0$. Кроме того, из соотношения (5) следует, что F_1, F_2, ... должны быть периодическими функциями w_k^0 с периодом 1. Подставим теперь разложение (6) в (2a), разложим H_0, H_1, H_2, ... в ряд Тейлора и расположим получившееся разложение по возрастающим степеням λ.

Коэффициент при каждой степени λ в окончательном разложении не должен зависеть от w_k^0. Отсюда возникает ряд условий:

$$H_0(J) = W_0(J), \quad (7_0)$$

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_1 = W_1(J), \quad (7_1)$$

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial F}{\partial w_k^0} + \sum_{k,j}\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_1}{\partial w_j^0} + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_2 = W_2(J), \quad (7_2)$$

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial F_3}{\partial w_k^0} + \sum_{k,j}\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_j}\left(\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_2}{\partial w_j^0} + \frac{\partial F_2}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_1}{\partial w_j^0}\right) +$$
$$+ \sum_{k,j,l}\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 H_0}{\partial J_k \partial J_j \partial J_l}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_1}{\partial w_j^0}\frac{\partial F_1}{\partial w_l^0} + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k}\frac{\partial F_2}{\partial w_k^0} +$$
$$+ \sum_{k,j}\frac{1}{2}\frac{\partial^2 H_1}{\partial J_k \partial J_j}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_1}{\partial w_j^0} + \sum_k \frac{\partial H_2}{\partial J_k}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_3 = W_3(J), \quad (7_3)$$

. . . .

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial F_n}{\partial w_k^0} + \sum_{k,j}\frac{1}{2!}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_n \partial J_j}\sum_{p=1}^{n-1}\frac{\partial^2 F_p}{\partial w_k^0}\frac{\partial F_{n-p}}{\partial w_j^0} +$$
$$+ \sum_{k,j,l}\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 H_0}{\partial J_k \partial J_j \partial J_l}\sum_{\substack{p,q,r\\ p+q+r=n}}\frac{\partial F_p}{\partial J_n}\frac{\partial F_q}{\partial J_j}\frac{\partial F_r}{\partial J_l} + \cdots +$$

$$+\sum_{k_1,\ldots,k_n}\frac{1}{n!}\frac{\partial^{(n)}H_0}{\partial J_{k_1}\ldots\partial J_{k_n}}\frac{\partial F_1}{\partial J_{k_1}}\cdots\frac{\partial F_1}{\partial J_{k_n}}+\sum_k\frac{\partial H_1}{\partial J_k}\frac{\partial F_{n-1}}{\partial w_k^0}\cdots+$$

$$+\sum_{k_1,\ldots,k_n}\frac{1}{(n-1)!}\frac{\partial^{(n-1)}H_1}{\partial J_{k_1}\ldots\partial J_{k_{n-1}}}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}\cdots\frac{\partial F_1}{\partial w_{k_{n-1}}^0}+\cdots$$

$$\cdots+\sum_k\frac{\partial H_{n-1}}{\partial J_k}\frac{\partial F_1}{\partial w_k^0}+H_n=W_n(J). \tag{7_n}$$

Выражения $H_0(J)$, $H_1(J, w^0)$, ... и их производные по J_k в условиях (7) следует понимать в следующем смысле: в функциях $H_0(J^0)$, $H_1(J^0, w^0)$ мы подставляем J вместо J^0, *не меняя при этом вида функциональной зависимости* H_0, H_1, ... от J^0. Если условия (7) выполнены, то функция Гамильтона H возмущенной системы принимает требуемый вид

$$H=W_0(J)+\lambda W_1(J)+\lambda^2W_2(J)+\cdots \tag{8}$$

Условия (7) позволяют последовательно находить F_1, F_2, ... и W_1, W_2, ... Все эти условия имеют следующий вид:

$$\sum_k\frac{\partial H_0}{\partial H_k}\frac{\partial F}{\partial w_k^0}=W(J)-\Phi(J, w^0), \tag{7a}$$

где Φ — известная периодическая относительно w^0 функция, а F и W — неизвестные функции, которые необходимо найти.

Действительно, в условие (7_n) функция F_n входит лишь в первую из сумм, стоящих в левой части, а функции F_1, ..., F_{n-1} можно считать уже найденными из предыдущих уравнений. Разложим теперь Φ на ее среднее значение по единичному кубу в w^0-пространстве и дополнительное слагаемое Φ':

$$\overline{\Phi}=\int_0^1\cdots\int_0^1\Phi dw_1^{(0)}\ldots dw_f^{(0)}, \tag{9}$$

$$\Phi=\overline{\Phi}+\Phi'. \tag{10}$$

Поскольку соответствующее среднее значение, взятое от левой части уравнения (7a), вследствие периодичности обращается в нуль, получаем

$$W(J)=\overline{\Phi} \tag{11}$$

и, следовательно,

$$\sum_k\nu_k^0(J)\frac{\partial F}{\partial w_k^0}=-\Phi' \tag{12}$$

(поскольку, по определению основных частот (1), мы можем вместо $\partial H_0/\partial J_k$ написать ν_k^0). Уравнения тотчас же интегрируются, если правую часть Φ' разложить в ряд Фурье

$$\Phi'=\sum_{\tau_1,\ldots,\tau_f}{}' A_{\tau_1,\ldots,\tau_f}\exp\left[2\pi i(\tau_1w_1^0+\cdots+\tau_fw_f^0)\right], \tag{13}$$

где $\tau_1, \ldots, \tau_f$ пробегают все целые числа от 0, ± 1, ... до $\pm\infty$. Постоянный член, соответствующий $\tau_1 = \tau_2 = \ldots = \tau_f$ по самому определению (10) величины Φ' отсутствует в разложении (13) (это обстоятельство отмечено штрихом у знака суммы), так как постоянный член разложения Фурье функции Φ выделен в особое слагаемое $\overline{\Phi}$ [см. формулу (9)]. Интегрируя уравнение (12), получаем

$$F = -\sum_{\tau_1,\ldots,\tau_f}{}' \frac{1}{2\pi i} \frac{A_{\tau_1,\ldots,\tau_f}}{\tau_1\nu_1^0 + \cdots + \tau_f\nu_f^0} \exp\left[2\pi i\left(\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0\right)\right]. \qquad (14)$$

В выражение, стоящее в правой части равенства (14), можно было бы включить аддитивную (не зависящую от J_k) константу, однако она не сказалась бы на конечном результате — зависимости W от J, поскольку в условия (7) входит не сама функция F, а лишь ее производные по w_k^0. Таким образом, требование периодичности F однозначно определяет решения уравнений в частных производных (7) и функцию $W(F)$. Следовательно, поставленная задача для случая невырожденной невозмущенной системы решена.

Для изложенного выше метода характерно, что n-е приближение для энергии как функции J получается путем интегрирования лишь $(n-1)$ уравнений [6].

В самом деле, мы видели, что для получения W_n не требуется знать функцию F_n, поскольку W_n определяется из уравнения (7_n). В частности, если мы рассмотрим *первое* приближение, то в силу сделанного замечания для получения W_1 нам вообще не придется интегрировать никаких уравнений, поскольку в этом случае

$$W_1(J) = \overline{H}_1(J), \qquad (11_1)$$

а $\overline{H}_1$ определяется как среднее от H_1 по формуле (9). Однако по известной теореме среднее по единичному кубу в w^0-пространстве совпадает с *временны́м* средним для невозмущенного движения: *энергия возмущенной системы как функция подлежащих квантованию фазовых интегралов в первом приближении равна сумме энергии невозмущенной системы и среднего значения возмущающей функции, взятого по невозмущенному движению.*

По мнению Крамерса, в этом и состоит объяснение того, почему Бор при квантовании возмущенной системы с самого начала учитывал лишь среднее значение возмущающей функции. В частности, если среднее значение возмущающей функции обращается в нуль (что довольно часто случается на практике), то в первом приближении энергия остается лишь функцией квантовых чисел и, следовательно, положение спектральных линий не меняется. Однако не следует думать, будто в этом приближении *движение* также остается невозмущенным. Действительно, из соотношений (4) видно, что J, w отличаются от J^0, w^0 на величины первого порядка относительно λ. Если для невозмущенной системы выполняются правила

[6] Ср. работу М. Борна и Э. Броди (прим. 3).

отбора, т. е. если в ряд Фурье для электрического момента системы входят не все парциальные гармоники, то наложенное возмущение спектроскопически *проявится* прежде всего *в нарушении правил отбора даже при неизменном положении спектральных линий.*

Простым примером сказанного служит влияние слабого электрического поля на тонкую структуру линий в спектре водорода. Изменение энергии в этом случае квадратично относительно напряженности поля, однако гармоники, соответствующие изменению азимутального квантового числа на 0 или 2, входят в разложение Фурье с амплитудами, которые лишь линейны относительно напряженности поля. (Наоборот, зависимость напряженности поля от амплитуд тех гармоник, которые соответствуют изменению азимутального квантового числа на 3 и более, определяется более высокой степенью, чем первая[7].) В водородоподобных спектрах при наложении электрического поля соответственно возникают новые серии.

В качестве второго примера упомянем осциллятор со слабой ангармонической связью, у которого помимо квазиупругой силы имеется еще дополнительная малая сила, пропорциональная квадрату удлинения (или систему осцилляторов с такой связью). Действие дополнительной силы проявляется прежде всего в возникновении первого обертона и в среднем сдвиге из положения равновесия в движении колеблющихся частиц (частоты 0 и $2\nu_0$ возникают как сумма и разность из двух частот ν_0). Изменение энергии как функции квантовых чисел происходит лишь во втором приближении (квадратичном относительно коэффициентов дополнительной силы). Это обстоятельство необходимо учитывать в спектроскопии при рассмотрении роли колебаний ядер в полосатых спектрах. Кроме того, оно проявляется и в термодинамическом поведении кристаллической решетки: неупругая (квадратичная относительно смещения атома из положения равновесия) составляющая силы, действующей на атомы в кристаллической решетке, входит линейно в выражение для теплового расширения[8] и лишь квадратично — в выражение для энергии и, следовательно, удельной теплоемкости[9].

Что касается общего характера возмущения траекторий для случая, рассматриваемого в этом параграфе нашей статьи, то, как видно из соотношений (4), элементы траектории, постоянные для невозмущенной системы, под действием возмущающих сил испытывают колебания с периодами, мало отличающимися от периодов невозмущенной системы, и амплитудами, пропорциональными возмущающим силам. *Так называемые вековые возмущения в рассматриваемом случае не возникают.* По существу

---

[7] См. *N. Bohr.* Kopenhagener Akad., 1918, Part I, II, S. 36; *H. A. Kramers.* Dissert., Kopenhagen, 1919.

[8] *M. Born.* Z. Phys., 1921, 7, 217. Следует заметить, что вследствие допущенной автором ошибки приведенные в этой работе выражения для температурной зависимости теплового расширения и пироэлектричества неверны. Правильные выражения будут опубликованы в ближайшее время.

[9] *M. Born, E. Brody.* Z. Phys., 1921, 6, 132.

это связано с тем, что невозмущенная система невырождена. Предположение о невырожденности системы совершенно необходимо, ибо в противном случае возникли бы целочисленные линейные соотношения вида

$$\sum_{k} \tau_k \nu_k^0 \equiv 0,$$

которые выполнялись бы тождественно относительно J^0. Из этих соотношений следовало бы, что в выражениях для F_1, F_2, ... некоторые знаменатели обращаются в нуль, вследствие чего сами функции должны обращаться в бесконечность. Следовательно, если невозмущенная система вырождена, то метод интегрирования уравнений ее движения необходимо существенно модифицировать. Именно этим мы сейчас и займемся.

§ 2. Невозмущенная система вырождена

Предположив, что невозмущенная система вырождена, мы с помощью линейного преобразования переменных J^0 и w^0 всегда можем разбить угловые переменные на две группы, обладающие следующими свойствами. Переменные первой группы w_1^0, ..., w_ρ^0 соответствуют ρ основным периодам, между которыми не существует других целочисленных соотношений, кроме того, в силу которого система вырождена (*собственные* угловые переменные). Угловые переменные $w_{\rho+1}^0$, ..., w_f^0 второй группы в невозмущенной системе постоянны по времени, а соответствующие им основные периоды равны нулю (*несобственные* угловые переменные). Пусть J_k^0 — переменные действия, канонически-сопряженные с угловыми переменными первой, а J_σ^0 — второй группы. Условимся, что индекс k будет пробегать значения 1, ..., ρ, а индекс σ — значения $\rho + 1$, ..., f. В силу характера движения переменные J_k^0, w_k^0 определены однозначно, чего нельзя сказать о переменных J_σ^0, w_σ^0. Более того, переменные J_σ^0, w_σ^0 зависят, помимо прочего, и от произвола в выборе координат. Поскольку угловые переменные w_σ^0, по предположению, постоянны по времени, *функция Гамильтона H в силу уравнений (3) зависит лишь от ρ величин J_k^0*. Это обстоятельство имеет важное значение для теории возмущений: из него следует, как подчеркивал еще Шварцшильд (к этому же выводу пришел Бор на основе принципа соответствия), что квантованию подлежат лишь переменные действия J_k^0, т. е. условий квантования меньше, чем степеней свободы.

Перейдем теперь к обсуждению влияния возмущающей функции (2) на вырожденную систему. Задача сводится к тому, чтобы с помощью преобразования (4) сделать функцию Гамильтона H не зависящей от w^0. Нетрудно видеть, однако, что для этого нам уже недостаточно выбрать функцию F в виде (6). Справедливость высказанного утверждения можно усмотреть непосредственно из уравнения (7_1). Действительно, поскольку H_0 зависит лишь от ρ величин J_k, суммы, входящие в уравнение (7_1), распространяются лишь на эти переменные, а частные производные

$\partial F_1/\partial w_\sigma^0$ в него не входят. Поэтому с помощью соответствующего выбора F_1 можно добиться, чтобы функция W_1 не зависела от w_k^0; но при этом несобственные угловые переменные w_σ^0 не выпадут из выражения для W_1.

Выход из создавшегося затруднения, предложенный Бором, состоял в том, чтобы сначала произвести такое каноническое преобразование

$$(J^0, w^0) \to (\bar{J}^0, \bar{w}^0), \tag{15}$$

после которого *среднее значение* $\bar{H}_1$ *возмущающей функции первого порядка* H_1 по пространству собственных угловых переменных

$$\bar{H}_1(J^0, w_\sigma^0) = \int_0^1 \cdots \int_0^1 H_1 dw_1^0 \ldots dw_\rho^0 \tag{16}$$

(равное *временно́му* среднему этой функции по невозмущенному движению) *перестанет зависеть от* w_k^0:

$$\bar{H}_1(J^0, w_\sigma^0) = W_1(\bar{J}). \tag{17}$$

Каноническое преобразование (15) осуществляется функцией $G(\bar{J}^0, w^0)$ с помощью уравнений, аналогичных уравнениям (4). Функцию G выберем в виде

$$G = \sum_k \bar{J}_k^0 w_k^0 + F_0(\bar{J}^0, w_\sigma^0), \tag{18}$$

где слагаемое F_0 не зависит от ρ собственных угловых переменных w_k^0. Формулу (18) можно рассматривать как естественное обобщение формулы (6) на случай вырожденной невозмущенной системы. В формуле (6) функция F при $\lambda = 0$ вырождается в $F = \sum_k J_k w_k^0$, а все угловые переменные и переменные действия в результате этого предельного перехода, непрерывно изменяясь, обращаются в соответствующие переменные невозмущенной системы. В случае же вырожденной невозмущенной системы, как видно из формулы (18), это справедливо лишь для собственных угловых переменных и сопряженных с ними переменных действия. Действительно, из формулы (18) следует, что

$$J_k^0 = \frac{\partial G}{\partial w_k^0} = \bar{J}_k^0, \qquad \bar{w}_k^0 = \frac{\partial G}{\partial \bar{J}_k^0} = w_k^0 + \frac{\partial F_0}{\partial \bar{J}_k^0}, \tag{18а}$$

но

$$J_\sigma^0 = \frac{\partial F_0}{\partial w_\sigma^0}, \quad \bar{w}_\sigma^0 = \frac{\partial F_0}{\partial \bar{J}_\sigma}. \tag{18б}$$

Относительно второго уравнения (18а) следует заметить, что дополнительный член $\partial F_0/\partial \bar{J}_k^0$, не зависящий от w_k^0, в невозмущенной системе постоянен по времени, вследствие чего величины $\bar{w}_k^0$ носят характер собственных уг-

ловых переменных невозмущенной системы и вообще лишь незначительно отличаются от w_k^0.

Только после такой нормировки несобственных угловых переменных и переменных действия невозмущенной системы относительно возмущающей функции $\overline{H}_1$ члены разложения H_1 (а также возмущающих функций более высокого порядка H_2, H_3, ...) в ряд Фурье, периодические по w_k^0, можно с помощью преобразования приводить к виду (6). Однако прежде чем переходить к рассмотрению деталей, необходимо обсудить вопрос о том, каким образом требование (17) позволяет определять функцию F_0 и какие требования накладываются на движение возмущенной системы.

Если в (17) подставить выражение (18б) для J_σ^0, то найдем F_0, решая дифференциальное уравнение в частных производных:

$$\overline{H}_1\left(J_k^0, \frac{\partial F_0}{\partial w_\sigma^0}, w_k^0\right) = W_1. \tag{19}$$

Величину F_0 здесь следует искать как функцию аргументов w_σ^0 и $f - \rho$ констант α_σ, из которых $\alpha_{p+1}, \ldots, \alpha_{f-1}$ являются константами интегрирования, а $\alpha_f = W_1$. В общем случае F_0 зависит еще и от величин J_k^0, входящих в дифференциальное уравнение как параметры. Мы видим, что уравнение (19) *имеет такую же структуру, как и дифференциальное уравнение с частными производными Гамильтона — Якоби, соответствующее задаче с* $f - \rho$ *степенями свободы*[10].

Уравнение (19) иногда удается решить с помощью разделения переменных. В частности, такое решение заведомо возможно, если $f - \rho = 1$, ибо в этом случае мы имеем дело с механической системой, обладающей *одной* степенью свободы, и, следовательно, лишь с *одной* несобственной угловой переменной w_f^0. Разделение переменных приводит к решению и в том случае, если все переменные w_σ^0, кроме *одной*, *циклические*, т. е. если в $\overline{H}_1$ входят все J_σ^0, но лишь одна величина w_f^0. Если уравнение (19) допускает разделение переменных, то вместо α_σ, как известно, всегда можно ввести переменные действия $\overline{J}_\sigma^{(0)}$, а затем — по формулам (18б) — соответствующие угловые переменные $\overline{w}_\sigma^0$. Итак, по предположению, функция F_0 допускает разделение переменных, т. е. представима в виде

$$F_0 = \sum_\sigma F_\sigma^0 (w_\sigma^0, \alpha_{p+1}, \ldots, \alpha_f). \tag{20}$$

---

[10] Чтобы провести более отчетливую аналогию с механикой, можно было бы написать соответствующие уравнения движения. Поскольку функция Гамильтона в рассматриваемом приближении имеет вид $H_0(J_k) + \lambda\overline{H}_1(J, w_\sigma^0)$, имеем

$$\frac{dJ_\sigma^0}{dt} = -\lambda \frac{\partial H_1}{\partial w_\sigma^0}, \qquad \frac{dw_\sigma^0}{dt} = \lambda \frac{\partial \overline{H}_1}{\partial J_\sigma^0} \; (J_k = \text{const}). \tag{19a}$$

Следует заметить, что F_σ^0 являются периодическими функциями w_σ^0 с периодом 1, поскольку $\overline{H}_1$ также является периодической функцией угловых переменных w_σ^0 с периодом 1.

Далее из (20) следует

$$J_\sigma^0 = \frac{\partial F_0}{\partial w_\sigma^0} = f_\sigma(w_\sigma^0, \alpha). \tag{20a}$$

Соотношение (20а) определяет на плоскости (J_σ^0, w_σ^0) кривую, относительно которой мы будем предполагать, что она гладкая и не имеет двойных точек; вследствие этого ординаты J_σ^0 точек этой кривой всегда остаются ограниченными, а в интервале $0 \leqslant w_\sigma^0 \leqslant 1$ имеется лишь конечное число точек, в которых $df_\sigma/dw_\sigma^0 = 0$ и $df_\sigma/dw_\sigma = \infty$. Во всех случаях, встречающихся на практике, эти предположения всегда выполнены. Кроме того, мы оставляем в стороне случай, когда в некоторой точке кривой (20а) $\partial\overline{H}_1/\partial w_\sigma^0 = 0$ и $\partial\overline{H}_1/\partial J_\sigma^0 = 0$, что может происходить лишь при отдельных значениях α_σ. Одновременное обращение в нуль этих производных соответствует случаю двукратных корней (совпадению границ либрации) в теории Штеккеля; ибо, согласно (19а), оно может приводить к состояниям, в которых система покоится, и к асимптотическим (предельным) движениям. Если отбросить и этот случай, то, как нетрудно видеть, фазовая точка J_σ^0, w_σ^0 будет пробегать всю кривую (20а)[11]. Из предположений о кривой (20а) и периодичности f_σ по w_σ^0 следует, что возможны лишь два случая движения механической системы

1. *Кривая (20а) замкнута, и переменная w_σ^0 колеблется то в одну, то в другую сторону внутри замкнутого интервала, длина которого меньше* 1 (*либрация*).

2. *Кривая (20а) незамкнута и периодична по w_σ^0 с периодом* 1; *переменная w_σ^0 возрастает со временем до ∞, но не обязательно линейно* (*вращательное движение*)[12].

Заметим также, что колебания, испытываемые переменными J_σ^0, w_σ^0 под действием возмущающих сил, определяемых членом $\lambda\overline{H}_1$, *имеют порядок величины, отличный от* λ.

---

[11] В силу сделанного предположения производная длины дуги по времени

$$\frac{ds}{dt} = \sqrt{\left(\frac{dJ_\sigma^0}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw_\sigma^0}{dt}\right)^2} = \lambda \sqrt{\left(\frac{\partial\overline{H}_1}{\partial w_\sigma^0}\right)^2 + \left(\frac{\partial\overline{H}_1}{\partial J_\sigma^0}\right)^2}$$

нигде не обращается в нуль.

[12] Переменную w_σ^0 следует интерпретировать как угол. Различие между двумя приведенными нами случаями было также отмечено Эпштейном (см. прим. 5). Следует, однако, подчеркнуть, что либрация, согласно нашей точке зрения, может встретиться лишь в случае вырожденной (или почти вырожденной, см. далее) невозмущенной системы, если метод разложения по параметру λ вообще имеет смысл.

Теперь мы уже в состоянии показать, каким образом следует вводить новые переменные действия $\bar{J}_\sigma^0$ и соответствующие им угловые переменные $\bar{w}_\sigma^0$. Определим $\bar{J}_\sigma^0$, как в обычной теории условно-периодических систем, по формулам:

$$\begin{aligned} \bar{J}_\sigma^0 &= \oint J_\sigma^0 dw_\sigma^0 = \oint f_\sigma (w_\sigma^0, \alpha)\, dw_\sigma^0, \\ \bar{J}_\sigma^0 &= \int_0^1 J_\sigma^0 dw_\sigma^0 = \int_0^1 f_\sigma (w_\sigma^0, \alpha)\, dw_\sigma^0. \end{aligned} \tag{21}$$

Верхняя формула соответствует либрации, контурный интеграл берется по всей кривой (20а). Нижняя формула отвечает случаю вращательного движения. Формулы (21) определяют $f - \rho$ величин $\bar{J}_\sigma^0$ как функции $f - \rho$ величин α. Обращая их, мы можем выразить величины α, в частности энергию $\alpha_f = W_1$, как функции переменных действия $\bar{J}_\sigma^0$. Подставив полученные выражения для α_σ в (20), получим исходную зависимость F_0 от w_σ^0 и $\bar{J}_\sigma^0$. Угловые переменные $\bar{w}_\sigma^0$ найдем из уравнения (18б)

$$\bar{w}_\sigma^0 = \frac{\partial F_0 (\bar{J}_\sigma^0, w_\sigma^0)}{\partial \bar{J}_\sigma^0}\,. \tag{18в}$$

Покажем, что эти величины действительно обладают свойствами периодичности, характерными для угловых переменных. В случае 1 (либрация), когда рассматриваемая нами переменная w_σ^0 пробегает всю область допустимых значений и возвращается к своему начальному значению, функция F_0 получает приращение $\bar{J}_\sigma^0$. Из уравнения (18в) следует, что соответствующая величина $\bar{w}_\sigma^0$ пробегает при этом значения от 0 до 1, а конечные значения всех остальных $\bar{w}_\sigma^0$ совпадают с их начальными значениями. Иначе говоря,

$$w_\sigma^0 \text{ — периодическая функция } \bar{w}_\sigma^0 \text{ с периодом 1 (случай 1)} \tag{22а}$$

В случае 2 (вращательное движение) функция F_0 получает приращение $\bar{J}_\sigma^0$, когда рассматриваемая переменная w_σ^0 пробегает значения от 0 до 1, в то время как конечные значения остальных w_σ^0 вновь совпадают с их начальными значениями, т. е.

$$w_\sigma^0 = \bar{w}_\sigma^0 + \text{периодическая функция } \bar{w}_\sigma^0 \text{ с периодом 1 (случай 2).} \tag{22б}$$

И в первом, и во втором случае периодические функции от $\bar{w}_\sigma^0$, например декартовы координаты частиц, являются одновременно периодическими функциями от $\bar{w}_\sigma^0$, а это и есть то свойство, которым должны обладать угловые переменные.

Поскольку каноническое преобразование (15), производимое по формулам (18), переводит, как уже говорилось, функцию Гамильтона $H_0 + \lambda \bar{H}_1$ в функцию $H_0 (J_k^0) + \lambda W_1 (J_k^0, \bar{J}_\sigma^0)$, не зависящую от $\bar{J}^0$, из уравнений Га-

мильтона для новых координат следует не только постоянство $\bar{J}^0_\sigma$, но и линейный характер зависимости от времени:

$$\frac{dw^0_\sigma}{dt} = \lambda \frac{\partial W_1}{\partial \bar{J}^0_\sigma} = \nu_\sigma \,(= \text{const}). \tag{23}$$

Таким образом, в рассматриваемом случае, когда уравнения (19) интегрируются с помощью разделения переменных, величины J^0_σ и w^0_σ как функции времени представимы в виде $(f - \rho)$-*кратных рядов Фурье, основные периоды которых определяются по формулам* (23) *и, следовательно, пропорциональны возмущающим силам* [13]. Возмущения, обладающие только что перечисленными свойствами, в небесной механике называются *вековыми* возмущениями. Таким образом, мы можем утверждать, что *вековые возмущения связаны с вырождением невозмущенной системы.* Следует особо подчеркнуть, что по своим свойствам вековые возмущения коренным образом отличаются от возмущений, рассмотренных в предыдущем параграфе: *в случае невырожденной невозмущенной системы частоты были конечны, а амплитуды — пропорциональны возмущающим силам*; *в случае же невырожденной невозмущенной системы конечны амплитуды, а частоты пропорциональны возмущающим силам.*

Поскольку величины $\bar{w}^0_\sigma$ не являются более постоянными по времени, а служат собственными угловыми переменными возмущенной системы, квантованию подлежат величины $\bar{J}^0_\sigma$. Поэтому в рассматриваемом случае число условий квантования совпадает с числом степеней свободы. Соотношения (23) позволяют заранее утверждать, что приведенный нами рецепт квантования находится в согласии с принципом соответствия. Адиабатическая инвариантность величин $\bar{J}^0_\sigma$ (в рассматриваемом приближении) следует из теорем, доказанных Бюргерсом. Таким образом, $f - \rho$ дополнительных условий квантования целиком зависят от характера соответствующей возмущающей функции H_1.

Если уравнение (19) не допускает интегрирования с помощью разделения переменных, то изложенный выше метод определения условий квантования для возмущенной системы становится неприменимым. Согласно Бору, причина этого кроется не в недостатках метода, а обусловлена существом дела. Если переменные не разделяются, то дискретных квантовых состояний нет, вследствие чего спектральные линии диффузно уширяются. Бор указал далее, что для случая одновременного действия скрещенных электрических и магнитных полей высказанную им гипотезу можно доказать для линий бальмеровской серии. *Мы полностью разделяем мнение Бора.* Однако тотчас же возникает вопрос о ширине линии и о распределении интенсивности уширенной линии, которое должно быть тесно связано

---

[13] В этой связи уместно сослаться на рассмотренные Бором и Крамерсом отдельные примеры и, в частности, на проведенный Крамерсом анализ одновременного действия релятивистской зависимости массы от скорости и внешнего электрического поля на линии водородного спектра (см. прим. 2).

с характером движения механической системы. Применявшиеся до сих пор математические методы оказались недостаточными для того, чтобы дать ответ на этот вопрос. Позднее мы вернемся к нему в другой связи.

Нам осталось еще рассмотреть задачу о квантовании нашей возмущенной механической системы для случая, когда члены возмущающей функции H_1 зависят от w_k^0 и нельзя пренебрегать возмущающими функциями H_2, H_3, ... более высокого порядка. Оказывается, что эту задачу можно решить тем же методом, с помощью которого в § 1 мы рассматривали невырожденную невозмущенную систему, если только величины $\bar{J}_\sigma^0$, $\bar{w}_\sigma^0$ найти из дифференциального уравнения (19). Впредь мы всегда будем считать, что вместо исходных переменных J_σ^0, w_σ^0 введены величины $\bar{J}_\sigma^0$, $\bar{w}_\sigma^0$, вместо w_k^0 — величины $\bar{w}_k^0$, определяемые соотношениями (18а), а переменные J_k^0 сохранены без изменения, и для простоты обозначений не будем ставить черту над J^0, w^0. Условимся также обозначить через $\bar{\Phi}$ среднее значение функции Φ по пространству ρ величин w_k^0 и через $\bar{\bar{\Phi}}$ — среднее значение той же функции по пространству всех f величин. Наконец, заметим, что $\bar{H}_1$, по предположению, зависит лишь от J.

Так же как и в § 1, мы производим каноническое преобразование (*4*), *разлагаем F в ряд по степеням λ* (6) *и в результате снова получаем для F уравнения* (7). Из (7_1), усредняя по пространству переменных w_k^0, вновь находим $W_1(J) = \bar{H}_1$, что соответствует соотношению (17), а для F_1 — уравнение

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_1' = 0,$$

которое решаем с помощью изложенного в § 1 метода разложения в ряд Фурье. Следует иметь в виду, что в F_1 остается произвольной аддитивная, не зависящая от w_σ^0 функция $G_1(w_\sigma^0, J)$. Эту функцию можно определить так, чтобы среднее значение левой части уравнения (7_2) по пространству переменных w_k^0 также не зависело от w_σ^0. Если в уравнение (7_2) подставить F_1 = известная функция + $G_1(w_\sigma^0, J)$, то это уравнение преобразуется к виду

$$\sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial F_2}{\partial w_k^0} + \Phi(J, w^0) + \sum_\sigma \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial J_\sigma} \frac{\partial G_1}{\partial w_\sigma^0} = W_2(J), \qquad (24)$$

где Φ — известная функция.

Производя затем усреднение по всему w^0-пространству, получаем сначала

$$W_2(J) = \bar{\bar{\Phi}}. \qquad (25)$$

Усредняя вторично по пространству и полагая

$$\begin{aligned} \Phi(J, w^0) &= \bar{\Phi}(J, w_\sigma^0) + \Phi'(J, w^0), \\ \bar{\Phi}(J, w_\sigma^0) &= \bar{\bar{\Phi}}(J) + \bar{\Phi}'(J, w_\sigma^0), \end{aligned} \qquad (26)$$

находим

$$\sum_{\sigma} \frac{\partial H_1}{\partial J_\sigma} \frac{\partial G_1}{\partial w_\sigma^0} + \overline{\Phi}'(J, w_\sigma^0) = 0, \tag{27а}$$

$$\sum_{k} \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial F_2}{\partial w_k^0} + \Phi'(J, w^0) = 0. \tag{27б}$$

Эти уравнения можно проинтегрировать, если воспользоваться изложенным в § 1 методом разложения в ряд Фурье [14]. В F_2 также сначала остается произвольная, не зависящая от w_σ^0 аддитивная функция $G_2(J, w_\sigma^0)$, которая затем определяется из уравнения (7_3) так же, как функция G_1 из уравнения (7_2). Как получать последующие приближения, ясно из предыдущего.

Наши выводы относительно соотношений (4), (6) и периодичность функций F_1, F_2, ... по переменным w^0 можно резюмировать следующим образом:

1. Вековое возмущение, подробно рассмотренное выше, налагается на короткопериодическое возмущение той же природы, что и возмущения в случае невырожденной исходной системы.

2. Величины J_k $(k = 1, \ldots, \rho)$, квантованные в невозмущенной системе, не испытывают вековых возмущений, а подвергаются лишь действию короткопериодических возмущений.

3. Члены H_1' функции H_1, зависящие от w_k^0, вносят в *энергию* как функцию квантовых чисел вклад лишь более высокого (второго) порядка, хотя на *движении* механической системы сказываются уже в первом порядке.

Применим теперь наши выводы к небесной механике, точнее, к теории возмущений, испытываемых кеплеровыми эллипсами планет под действием притяжения со стороны других планет (по ньютоновскому закону всемирного тяготения). Эти возмущающие силы (в отличие от кулоновского отталкивания электронов в атомах с порядковым номером, бо́льшим единицы, которое велико по сравнению с кулоновским притяжением между электронами и ядром) вследствие малости масс планет очень малы по сравнению с силой притяжения, испытываемой планетой со стороны Солнца. В качестве параметра можно выбирать непосредственно отношения масс планет к массе Солнца. Прежде всего мы видим, что вековые возмущения, возникающие в небесной механике, обусловлены *вырожденным характером кеплерова движения*. Далее, *собственная* переменная действия кеплерова движения (сумма квантов) определяет большую полуось кеплерова эллипса, в то время как обе *несобственные* переменные действия (полный момент импульса планеты и его проекция на фиксированное направление в пространстве) определяют эксцентриситет орбиты и угол наклона между плоскостью орбиты и некоторой фиксированной плоскостью. С двумя последними переменными действия канонически сопряжены несобственные (в невозмущенном случае — постоянные по времени) угловые переменные: дол-

---

[14] Предполагается, что между величинами $dH_1/\partial J_\sigma$ нет линейных соотношений с целочисленными коэффициентами. Если такие соотношения возникают, то возмущенная система в первом приближении остается вырожденной, и необходимо еще раз решать дифференциальные уравнения с частными производными типа (19).

гота перигелия (отсчитываемая от восходящего узла) и долгота восходящего узла.

Итак, на основании сказанного приходим к следующему заключению: *вековым возмущениям подвержена не длина большой оси планетной орбиты, а другие перечисленные выше элементы орбиты*. Первая часть нашего заключения составляет содержание знаменитой теоремы Лапласа. У нас она получена как частный случай более общего утверждения.

Так же как и вырожденные системы, следует рассматривать случай, когда некоторые комбинации $\sum_k \tau_k \nu_k$ (где τ_k — *небольшие* целые числа) хотя и не обращаются тождественно в нуль, но по сравнению с ν_k^0 представляют собой малые величины порядка λ. В небесной механике такие случаи играют важную роль в теории возмущений малых планет Юпитером; при этом речь идет о соизмеримости периодов обращений названных небесных тел. В отличие от вырождения, соизмеримость, вообще говоря, встречается лишь при некоторых значениях J_k^0. Однако если мы станем рассматривать траектории, которым соответствуют значения J_k^0, близкие к критическим, то метод интегрирования уравнений движения, изложенный в § 1, становится неприменимым вследствие появления малых знаменателей $\sum_k \tau_k \nu_k$. В этих случаях также приходится использовать метод, к которому мы прибегали при рассмотрении вырожденных систем. Прежде всего необходимо произвести такое линейное преобразование, после которого критическая частота $\sum_k \tau_k \nu_k^0$ будет основной частотой, которую обозначим, например, ν_f^0. Поскольку $\nu_f^0 = \partial H_0/\partial J_f$ по порядку величины совпадают с λ, функцию H_0 всегда можно представить в виде суммы двух функций, одна из которых зависит только от $J_1^0, \ldots, J_{f-1}^0$, а другая в критической точке имеет порядок λ. Нетрудно видеть, что такое представление функции H_0 есть не что иное, как разложение ее в окрестности критической точки в ряд Тейлора по J_f^0. Если все члены, обращающиеся в критической точке в нуль, включить в H_1 и соответственно считать, что невозмущенная система в критической точке вырождена, то, как и ранее, придем к дифференциальному уравнению вида (19). Поскольку в рассматриваемом случае, по предположению, несобственной является *лишь одна* угловая переменная w_f^0, это уравнение может быть проинтегрировано. Из сказанного ранее относительно характера движения, определяемого таким дифференциальным уравнением, заключаем: *когда основная частота ν_f^0 по порядку величины становится сравнимой с $\lambda\nu_k^0$, может случиться так, что величина w_f^0 не будет пробегать значения от* 0 *до* 1, *а начнет совершать либрацию вокруг некоторого положения равновесия*. В небесной механике этот результат был впервые получен для случая малых планет Гильденом. После того как дифференциальное уравнение, аналогичное уравнению (19), проинтегрирова-

но, высшие приближения можно получать, придерживаясь той же схемы, которая была использована нами для случая вырожденной системы; однако мы не будем останавливаться на этом более подробно. Мы уделили столько внимания „низшим соизмеримостям“ потому, что, по нашему мнению, *ими могут объясняться так называемые «возмущения» линий, образующих полосы в спектрах.* «Возмущениями» называются отклонения от формулы Деландра, возникающие при некоторых значениях вращательного квантового числа m, хотя при бóльших и при меньших значениях m формула Деландра выполняется с большой точностью. Естественно возникает подозрение: не появится ли при соответствующих значениях m соизмеримость между основными частотами механического движения молекулы. Однако чтобы утверждать нечто определенное, необходимо провести более подробные исследования.

§ 3. Некоторые принципиальные соображения о сходимости метода. Сравнение с методом Эпштейна

Ранее мы показали, что предложенный нами метод позволяет вычислять движение возмущенной механической системы и ее энергию как функцию квантовых чисел формально до сколь угодно высокого приближения теории возмущений. Однако важный вопрос о сходимости метода остался открытым. Не вдаваясь в детали, можно заметить, что сходимости следует ожидать лишь при достаточно малых значениях λ, ибо лишь при таких значениях имеет смысл используемое в процессе вычислений тейлоровское разложение функций Гамильтона H_0, H_1, ...

При более подробном исследовании сходимости метода выясняется, что *даже при малых значениях λ соответствующие ряды, как правило, расходятся, что ставит под сомнение применимость метода.* Это связано с тем, что в рядах Фурье для F_1, F_2, ... в качестве знаменателей фигурируют выражения $\sum_k \tau_k \nu_k^0$. Последнее утверждение справедливо и для рядов Фурье, описывающих движение возмущенной системы как функцию времени, а также энергию как функцию J_k или соответственно квантовых чисел. (Ряд Фурье для энергии начинается с члена $W(J_2)$.) Здесь ν_k^0 — произвольные числа, взятые по модулю; τ_k — целые (положительные и отрицательные) числа. При соответствующем выборе τ_k выражения $\sum_k \tau_k \nu_k^0$ становятся сколь угодно малыми, причем при τ_k, пробегающих все целочисленные значения от 0 до $\pm\infty$, это может происходить неограниченно часто. В небесной механике такое явление носит название *«высших соизмеримостей»*. Брунс[15] исследовал случай, когда числители членов ряда убывают так быстро, что компенсируют малые знаменатели. Оказалось, что возмож-

[15] *Bruns.* Astron. Nachr., 1884, 109. См. также *Charlier.* Mechanik des Himmels. 1927, Bd. 2, S. 307. (Русск. перев.: *К. Шарлье.* Небесная механика М., 1966.—*Ред.*)

ность подавления малых знаменателей *целиком зависит от теоретико-числовых свойств отношения частот* $\nu_1^0 : \nu_2^0 : \ldots : \nu_f^0$. Например, ряд всегда сходится, если эти отношения выражаются алгебраическими числами. Свой результат Брунс сформулировал в виде следующей теоремы: *значения периодов* ν_k^0, *для которых ряды сходятся абсолютно, и значения, при которых члены ряда даже не стремятся к нулю, образуют на числовой оси всюду плотное множество.* Если учесть, что периоды ν_k^0 являются функциями переменных J_k, то из теоремы Брунса будет следовать, что функция F, построение которой играет важную роль в предлагаемом нами методе, не является *непрерывной* функцией переменных J_k. С другой стороны, нам приходится предполагать ее непрерывность по J_k, чтобы удовлетворить уравнениям Гамильтона (3) с помощью соотношений (4) и $J_k = \text{const}$, $w_k = \frac{\partial H}{\partial J_k} t + \text{const}$. Следовательно, наши ряды могут описывать движение не со сколь угодно высокой точностью даже в том случае, когда они случайно сходятся.

Результат Брунса был дополнен исследованиями Пуанкаре [16]. Независимо от интересующего нас специального метода интегрирования уравнений движения Пуанкаре рассмотрел вопрос о необходимых условиях, при которых в задачах того же типа, что и решенная нами, помимо интеграла энергии имеются еще и другие, не зависящие от времени интегралы, являющиеся непрерывными функциями переменных J_k^0, w_k^0 и допускающие разложение по степеням λ. Оказалось, что дополнительные интегралы существуют лишь в том случае, если каждый коэффициент Фурье $B_{\tau_1,\ldots,\tau_f}$ возмущающей функции $\lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \ldots$ обращается в нуль при тех значениях J, при которых соответствующие комбинации периодов обращаются в нуль: $\sum_k \tau_k \nu_k^0 = 0$. Иначе говоря, коэффициенты Фурье $B_{\tau_1,\ldots,\tau_f}$ должны содержать линейные комбинации периодов $\sum_k \tau_k \nu_k^0$ в качестве множителей, чтобы иметь возможность «подавлять» малые знаменатели [17]. В частности, Пуанкаре доказал, что в задаче трех тел не существует других, не зависящих от времени интегралов, кроме координат центра масс, энергии и интеграла площадей, которые бы допускали разложение по степеням масс планет.

Отсюда непосредственно вытекает следующий вывод: *за исключением отдельных частных случаев, даже при очень малых возмущающих функциях движение возмущенной системы нельзя описать сколь угодно точно f-кратными рядами Фурье и ввести постоянные по времени величины* J_k, *которые могут служить для квантования траекторий.* Именно поэтому до сих пор

---

[16] *H. Poincaré.* Méthodes nouvelles de la mécanique célestes. Paris. (Русск. перев.: *А. Пуанкаре.* Избр. труды, т. I, М., 1971; т. 2, М. 1972. — *Ред.*)

[17] В действительности дело обстоит несколько сложнее, но сущность трудностей в приведенной выше упрощенной формулировке показана достаточно ясно.

не удалось найти доказательства устойчивости планетной системы, поиски которого ведутся уже давно, т. е. доказать, что расстояния от одной планеты до другой и от планет до Солнца всегда остаются в некоторых фиксированных конечных пределах, даже если мы будем следить за эволюцией планетной системы в течение неограниченно большого промежутка времени.

Хотя приближенный метод, о котором идет речь, в строго математическом смысле не сходится, он тем не менее оказался весьма полезным в небесной механике.

Дело в том, что соответствующие ряды, как оказалось, обладают асимптотической сходимостью [18]: если их оборвать на определенном члене, то отрезок ряда будет с большой точностью описывать движение возмущенной системы на протяжении весьма больших, хотя и ограниченных, интервалов времени. Правда, для обоснования применимости этого метода в квантовой теории атома с более чем одним электроном асимптотической сходимости рядов недостаточно. *Тем не менее мы хотели бы подчеркнуть, что, несмотря на расходимость рядов, этот метод позволяет вычислять положения спектральных линий с точностью, достаточной для практических приложений.*

Представим себе, что при интегрировании мы всегда отбрасываем те члены ряда Фурье, для которых линейные комбинации $\sum_k \tau_k \nu_k^0$ в некоторых достаточно малых областях изменения переменных J (причем именно тех, которые мы рассматриваем) по порядку величины сравнимы с λ. Тогда ряды для F и W будут сходиться. Однако на построенную таким образом механическую систему, движение которой мы можем описывать сколь угодно точно, будет действовать возмущающая сила, получающаяся из функции Гамильтона вида

$$\Omega = \lambda \sum_{\tau_1, \ldots, \tau_f} A_{\tau_1, \ldots, \tau_f}(J) \exp\left[2\pi i (\tau_1 w_1 + \cdots + \tau_f w_f)\right]. \quad (28)$$

При этом мы можем предполагать, что все члены ряда Фурье (28) соответствуют весьма большим числам $|\tau_k|$, так как чем больше $|\tau_k|$, тем ближе к нулю значения линейных комбинаций $\sum_k \tau_k \nu_k^0$. Коэффициенты A_τ (амплитуды) соответственно должны быть очень малыми, ибо с ростом τ они весьма быстро стремятся к нулю. Если ν_k — основные частоты нашей точно интегрируемой системы, то, по предположению, порядок величины линейных комбинаций $\sum_k \tau_k \nu_k^0$ должен быть сравним с λ. Более того, можно даже потребовать, чтобы сумма ряда была величиной порядка λA_τ. В предыдущих параграфах мы уже видели, что низшая соизмеримость внешне проявляется как вырождение невозмущенной системы. В силу сказанного аналогичное утверждение должно выполняться и для высших соизме-

[18] *A. Poincaré*. Mêthodes nouvelles, t. II, Ch. VIII.

римостей (соответствующих большим $|\tau_k|$). Однако если для низшей соизмеримости значение *лишь одной* линейной комбинации частот ν_k близко к нулю, то в случае высших соизмеримостей весьма близки к нулю одновременно очень многие линейные комбинации основных частот; вследствие этого соответствующие дифференциальные уравнения с частными производными не поддаются более интегрированию путем разделения переменных [19].

Если последовательно придерживаться точки зрения Бора, то отсюда следует сделать вывод, что *высшие соизмеримости обусловливают размытость спектральных линий*. Однако поскольку соответствующая функция Гамильтона (28) при требуемых высшими соизмеримостями очень больших значениях $|\tau_k|$ и соответственно малых значениях A_τ очень мала, мы предполагаем, что *уширение линий, предсказываемое нашей теорией, должно быть очень невелико*. Несмотря на это уширение, энергия нашей системы, по предположению, представима в виде сходящегося ряда.

Резюмируя, можно сказать следующее. *С нашей точки зрения между бальмеровскими спектральными линиями в скрещенных электрическом и магнитном полях и, например, линиями гелия имеется лишь количественное, но отнюдь не принципиальное отличие. В обоих случаях уширение спектральных линий обусловлено одной и той же причиной. Различие состоит лишь в том, что для спектра гелия уширение гораздо меньше и, по-видимому, практически им можно пренебречь по сравнению с уширением, обусловленным другими причинами (влиянием давления, эффектом Доплера и т. д.). Таким образом, линии спектров, испускаемых возмущенными механическими системами, в принципе можно вычислять с помощью метода интегрирования, аналогично предлагаемому нами, вычеркнув несколько членов с особо малыми знаменателями, чтобы заведомо обеспечить сходимость соответствующих рядов.*

Разумеется, было бы чрезвычайно интересно заменить приведенные общие соображения более точными математическими формулировками и, в частности, разработать метод, позволяющий оценивать уширение линий. С этой проблемой мы столкнулись еще в § 2. Насколько можно понять, имеющиеся математические трудности на пути создания такого метода аналогичны тем, которые возникают при попытке доказать устойчивость планетной системы.

Прежде чем закончить эти общие рассуждения, мы хотели бы сказать несколько слов о сравнении нашего метода с методом, недавно опублико-

[19] В этой связи следует упомянуть произведенные Пуанкаре (*A. Poincaré.* Méthodes nouvelles de la mécanique célestes, Ch. IV) исследования траекторий возмущенной системы, возникающих из *чисто периодических* траекторий невозмущенной системы. Число несобственных угловых переменных в этом случае равно $f - 1$. Пуанкаре обнаружил, что такие траектории, вообще говоря, непредставимы в виде f-кратных рядов Фурье и описываются рядом, имеющим отчасти асимптотический характер, среди членов которого встречаются вещественные экспоненциальные функции времени. Эти исследования Пуанкаре следует считать очень важными еще и потому, что они представляют собой единственный случай, когда встречающиеся на практике не условно-периодические движения удалось проанализировать математически строго и до конца.

ванным Эпштейном [20]. Основная идея метода Делоне (предложенный Эпштейном метод представляет собой не что иное, как вариант метода Делоне) заключается в том, что уравнения движения точно интегрируются, если возмущающая функция состоит лишь из одного ряда Фурье. Следуя этой идее, Делоне сначала выбирает из ряда один член, опуская весь остаток ряда. Затем он интегрирует уравнения движения, которые выполнялись бы при возмущающей функции, совпадающей с выбранным членом ряда. В новую возмущающую функцию выбранный член уже не войдет, но зато остальные члены ряда Фурье, бывшие с самого начала величинами того же порядка, что и выбранный, изменятся, вообще говоря, и даже возрастут. Отсюда можно заключить, что *в общем случае преобразования Делоне не приводят к уменьшению возмущающей функции*. С нашей точки зрения преобразованием Делоне уместно пользоваться лишь в том случае, если имеются веские основания отбросить определенный член ряда Фурье, например, потому, что ему соответствует очень малая частота $\sum \tau_k \nu_k^0$.

Непригодность метода Делоне проявляется особенно отчетливо, если применить его к рассмотренной Борном и Броди системе связанных осцилляторов со слабой ангармонической связью. Возмущающая функция в этом случае с самого начала состоит из конечного числа членов ряда Фурье. Если к такой системе применить преобразование Делоне, то один из членов ряда пропадет, но зато число остальных членов, бывшее до преобразования конечным, возрастет до бесконечности. Таким образом, пользуясь методом Делоне, невозможно получить окончательную формулу Борна и Броди за конечное число шагов!

Относительно влияния скрещенных электрического и магнитного полей на бальмеровские линии Эпштейн приходит к заключению, не согласующемуся с точкой зрения Бора, считая, что в этом случае спектральные линии не должны уширяться. Приводимые Эпштейном рассуждения основаны на неявном допущении о том, что возмущающая функция для скрещенных полей может быть сделана сколь угодно малой с помощью преобразования Делоне; однако подобное допущение мы считаем неправильным. В действительности возмущающая функция будет оставаться неизменной по порядку величины, и именно ее «неуничтожимый» остаток и будет обусловливать размытость квантовых состояний.

В заключение мы хотим еще раз подчеркнуть, что с нашей точки зрения единственно разумный путь построения последовательных приближений заключается *в разложении по параметру* λ. При этом *первый шаг в разложении энергии должны дать члены, пропорциональные* λ, *второй — члены, пропорциональные* λ^2, и т. д.; таким образом, каждый отдельный шаг не должен сводиться просто к отбрасыванию того или иного члена ряда Фурье возмущающей функции.

Получена 29 мая 1922 г.

---

[20] См. прим. 5.

1923

К ТЕОРИИ ПОЛОСАТЫХ СПЕКТРОВ *

(Совместно с Г. А. Крамерсом)

В этой статье мы применим результаты предыдущей работы [1] к теории полосатых спектров, в особенности спектров двухатомных молекул. До сих пор в этой теории использовали лишь такие модели двухатомных молекул, у которых либо вообще не было результирующего момента импульса электронов, либо он был направлен по прямой, соединяющей ядра, вследствие чего молекула вела себя как твердый симметричный волчок. Мы же будем исходить из предположения о том, что результирующий момент импульса электронов образует с прямой, соединяющей ядра, произвольный угол. Имеются все основания ожидать, что этот угол будет определяться не простыми квантовыми, а сложными динамическими условиями и будет существенно различным у разных молекул, в особенности, если речь идет о молекулах с неодинаковыми атомами. Свою модель мы будем применять к теории полосатых спектров лишь до тех пор, пока ее можно будет считать не зависящей от специальных гипотез относительно электронной конфигурации молекулы. Поэтому мы не будем подробно останавливаться на вопросах, связанных с колебаниями ядер. Опираясь на результаты предыдущей работы, мы в настоящей статье прежде всего дадим более подробное изложение механической задачи (§ 1); затем покажем, что данные по инфракрасным спектрам галоидоводородов можно согласовать с теорией, предположив, как того, по-видимому, требует боровская теория периодической системы, что благородные газы и аналогичные им по структуре отрицательные ионы галогенов обладают результирующим моментом импульса электронов, равным $1\,(h/2\pi.)$ При этом нам, в частности, удается дать отличную от принятой ныне интерпретацию исчезновения в этих спектрах так называемой «нулевой линии» (§ 2). Кроме того, появляется возможность объяснить своеобразное расположение положительной и отрицательной ветвей в недавно описанных Рунге [2] полосах спектра кислорода (§ 3).

Обсуждаемая нами модель молекулы с произвольно направленным моментом импульса электронов уже рассматривалась в двух важных работах Кратцера [3] и с успехом применялась им к вопросам тонкой структуры и так называемым возмущениям полос; однако механическая сторона проблемы не была изучена достаточно подробно. Позднее мы особо остановимся на тех пунктах, где наша точка зрения несколько отличается от принятой в работах Кратцера.

---

* *Zur Theorie der Bandenspektren.*— Z. Phys., 1923, 13, 351—367.

[1] См. *H. A. Kramers.* Z. Phys., 1923, 13, 343.— *Прим. ред.*

[2] *C. Runge.* Physica, 1922, 1, 254. (Zeeman-Jubiläumsheft).

[3] *A. Kratzer.* München. Habilitationsschrift, 1921, Teil II (неопубликовано); München. Ber. math.-phys. Kl., 1922, S. 107.

Наконец, в заключение (§ 4) мы обсудим область применимости гипотезы о возможности рассмотрения молекулы как твердого тела и, в частности, о том, что направление момента импульса электронов жестко связано с молекулой и вращается вместе с ней. В этой связи мы кратко остановимся на более тонких вопросах теории полосатых спектров, относящихся к тонкой структуре полос и эффекту Зеемана. Мы считаем, что во многих случаях гипотеза о твердой молекуле заведомо не соответствует действительности, и молекулу следует рассматривать как вращающийся положительный молекулярный ион, в поле которого движется оптический электрон.

§ 1. Вращение молекулы и его квантование в случае двухатомной молекулы

Согласно формулам предыдущей работы вращательная энергия произвольной молекулы с фиксированным моментом импульса электронов в принятых там обозначениях [см. формулу (19)] определяется выражением

$$E = \frac{1}{2A}(P - S_1)^2 + \frac{1}{2B}(Q - S_2)^2 + \frac{1}{2C}(R - S_3)^2, \tag{1}$$

где $S_1 = \tau_1 D$, $S_2 = \tau_2 D$, $S_3 = \tau_3 D$ — компоненты момента импульса электронов по направлениям главных осей, а P, Q, R — компоненты полного импульса по тем же направлениям. Как указано на стр. 349 предыдущей работы, при выводе этого выражения были отброшены малые величины порядка отношения массы электрона к массе ядра. Закон сохранения импульса утверждает, что вектор с компонентами P, Q, R имеет фиксированное направление в пространстве и постоянную длину J:

$$J^2 = P^2 + Q^2 + R^2. \tag{2}$$

Наглядное представление о движении можно получить, рассматривая линию пересечения сферы (2) с расположенным эксцентрично относительно нее эллипсоидом (1). Именно эту кривую описывает в процессе движения направление импульса на эллипсоиде (1), неподвижно скрепленном с телом. Как показано в предыдущей работе, квантовые условия требуют, чтобы, помимо условия

$$J = m\frac{h}{2\pi}, \tag{3}$$

которому удовлетворяет полный импульс, отношение площади F части поверхности сферы (2), заключенной внутри только что упоминавшейся линии пересечения, к площади K поверхности полусферы выражалось рациональной дробью

$$F = \frac{n}{m}K. \tag{4}$$

Особый случай, когда $J = 0$, мы рассматривать не будем.

Применим теперь эти результаты к частному случаю — двухатомной молекуле. Если ось C выбрать в направлении прямой, соединяющей ядра атомов, то момент инерции C и разность $A - B$ по сравнению с A и B будут величинами того же порядка малости, что и отношение массы электрона к массе ядра. Поскольку мы, кроме того, всегда будем полагать $A = B$, эллипсоид (1) вырождается в круглый диск, толщина которого относится к радиусу как $\sqrt{C/A}$. Вследствие малости вращательной энергии E по сравнению с энергией электронов разность $R - S_3$ должна быть малой величиной порядка $\sqrt{C/A}\,J$:

$$\frac{R - S_3}{J} \sim \sqrt{\frac{C}{A}}. \tag{5}$$

Пользуясь тем, что $A = B$, ось B можно выбрать по нормали к плоскости, проходящей через импульс электронов и ось C, и, не ограничивая общности, положить $S_2 = 0$. Кроме того, мы предполагаем, что $S_1 \neq 0$, так как равенство $S_1 = S_2 = 0$ приводит к известному случаю симметричного волчка. Общее представление о возможных случаях движения можно получить из рассмотрения семейства линий пересечения круглого диска (1) с центром в точке $(S_1, 0, S_3)$ и сферы (2) при непрерывном возрастании E и, следовательно, радиуса диска. Наименьшее при заданном J значение E, которое приводит к одному из возможных видов движения, отвечает касанию диска и сферы, причем касанию, происходящему либо целиком изнутри, либо целиком извне (в зависимости от того, где находится центр эллипсоида: внутри сферы или вне ее). Величины P и S_1 имеют в этом случае одинаковые знаки.

Из условия касания

$$P : Q : R = \frac{1}{A}(P - S_1) : \frac{1}{A} Q : \frac{1}{C}(R - S_3), \tag{6}$$

поскольку $J \neq 0$ и $S_1 \neq 0$, находим:

$$Q = 0, \qquad \frac{R - S_3}{J} \sim \frac{C}{A}. \tag{7}$$

Это соотношение можно рассматривать как уточненный вариант формулы (5). Из него следует, что третьим членом в выражении (1) для энергии можно пренебречь, т. е. положить:

$$E = \frac{1}{2A}(P - S_1)^2, \qquad J^2 = P^2 + S_3^2,$$

откуда

$$E = \frac{1}{2A}\left(\sqrt{J^2 - S_3^2} - S_1\right)^2. \tag{8}$$

В соответствии с тем, что говорилось о знаках P и S_1, квадратный корень при положительном S_1 следует брать со знаком плюс. Поскольку в рассматриваемом случае направление импульса фиксировано не только в пространстве, но и относительно тела, движение молекулы представляет собой просто вращение (прецессию) вокруг полного импульса.

С возрастанием энергии E (J все время фиксировано) линия пересечения превращается сначала в небольшую замкнутую петлю, охватывающую точку касания, а затем — в замкнутую кривую, состоящую из дуг двух расположенных на небольшом расстоянии друг от друга параллельных окружностей и соединяющих их кривых. При дальнейшем возрастании E длина дуг окружностей возрастает до тех пор, пока они не замыкаются, обежав вокруг всей сферы. В этом случае движение тела, как нетрудно видеть, включает не только прецессию вокруг фиксированного в пространстве направления импульса, но и вращение плоскости, проходящей через прямую, соединяющую ядра, и направление импульса электронов вокруг первой прямой. Угол поворота этой плоскости ведет себя при возрастании E так же, как угол отклонения маятника от положения равновесия. Моменту, когда линия пересечения обегает вокруг сферы, отвечает случай, когда энергия маятника достаточна для того, чтобы он мог занять верхнее вертикальное положение. При этом круглый диск, касаясь сферы, частично выходит из нее. Случай, когда упомянутая плоскость занимает относительно направления полного импульса неизменное положение так же, как и маятник, находящийся в верхнем вертикальном положении, относится к *неустойчивым* формам движения. Энергия и на этот раз определялась бы выражением (8), но квадратный корень в нем следовало бы брать со знаком минус. При еще бо́льших E круглый диск полностью выходит из сферы, пересекая ее по двум параллельным окружностям, и плоскость, проходящая через направление импульса электронов и ядра атомов, вращается вокруг прямой, соединяющей ядра, подобно маятнику, получившему достаточно сильный толчок, чтобы он мог совершать полные обороты. Описанное движение всегда сопровождается вращением (прецессией) вокруг направления полного импульса, сохраняющего неизменное положение в пространстве.

Итак, все виды движений, которые могут возникнуть в рассматриваемой задаче, известны. Требуется определить, какие из них следует считать стационарными состояниями в смысле условий (3) и (4). В частности, если принять во внимание (4) и рассмотреть площадь фигуры, вырезаемой вырожденным эллипсоидом (1) на поверхности сферы (2), то непосредственно видно, что она не превосходит площади поверхности шарового пояса, заключенного между двумя параллельными плоскостями, отстоящими друг от друга на расстояние, равное толщине сплюснутого эллипсоида $\sqrt{2CE}$ Следовательно,

$$\frac{F}{K} \leqslant \frac{\sqrt{2CE}}{J}, \qquad E \geqslant \frac{J^2}{2C}\left(\frac{F}{K}\right)^2.$$

Из этого неравенства с учетом (3) и (4) находим

$$E \geqslant \frac{h^2}{8\pi^2 C} n^2. \qquad (9)$$

Если n отлично от нуля, то $E \geqslant h^2/8\,\pi^2 C$; но это по порядку величины совпадает с энергией электронов, что физически бессмысленно. *Следовательно*,

единственно возможным является $n = 0$. Так как $F = 0$, то это как раз и означает, что эллипсоид и сфера касаются. Как было отмечено выше, касанию отвечают два положения, из которых квантовым условиям соответствует лишь одно — устойчивое. Именно оно и может быть стационарным состоянием. При этом полный импульс, как уже упоминалось, лежит в той же плоскости, что и направление импульса электронов и прямая, соединяющая ядра, а движение сводится к простой прецессии всей молекулы вокруг направления полного импульса. Компонента полного импульса, ортогональная прямой, соединяющей ядра атомов, имеет тот же знак, что и соответствующая компонента импульса электронов. Энергия определяется выражениями (3) и (8). Если положить

$$S_1 = \rho \frac{h}{2\pi}, \qquad S_3 = \sigma \frac{h}{2\pi}, \tag{10}$$

так что ρ будет означать компоненту импульса электронов, ортогональную прямой, соединяющей ядра, а σ — соответствующую компоненту, параллельную этому направлению, то

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(+\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho\right)^2. \tag{11}$$

При $\rho = 0$ эта формула переходит в известное выражение для энергии симметричного волчка, при $\sigma = 0$ — в выражение, приведенное для этого случая в работе Кратцера [4]. Очевидно, должно выполняться неравенство $m \geqslant \sigma$. Согласно общему правилу сингулярное значение $m = 0$ исключается и в том случае, когда $\sigma = 0$. С другой стороны, каждому отличному от нуля значению m, бо́льшему или равному σ, отвечает *одно и только одно* физически возможное вращательное состояние.

В отличие от случая симметричного волчка, при $\rho \neq 0$ положение вектора импульса в системе координат, неподвижной относительно тела, жестко связано с определенной плоскостью. Можно было бы ожидать поэтому, что удельная теплоемкость вращательных степеней свободы молекулы при не слишком низких температурах теоретически будет равна не kT, как того требует опыт, а $^1/_2\, kT$, поскольку в рассматриваемом случае имеется лишь *одна* вращательная степень свободы. Однако более точные рассуждения показывают, что в действительности дело обстоит иначе: из того, что упомянутая выше плоскость, неподвижная относительно тела, тем не менее может быть как угодно расположена в пространстве, следует, что число вращательных степеней свободы равно *двум*; поэтому удельная теплоемкость вращения имеет правильное значение kT [5].

---

[4] См. прим. 3.

[5] К этому выводу можно прийти, в частности, если проделать выкладки для случая, когда имеется внешнее электрическое или магнитное поле, а механическая система, изображающая молекулу, не вырождена; каждому квантовому состоянию следует приписать одинаковую априорную вероятность, представить удельную теплоемкость в виде суммы по состояниям и перейти к пределу при не слишком низких температурах.

Относительно структуры формулы (11) заметим, что в тех случаях, когда мы будем применять ее к полосатым спектрам, m часто будет велико по сравнению с ρ и σ, и квадратный корень удобно разлагать в биномиальный ряд по m. При этом для самой энергии мы также получим разложение по убывающим степеням m, главные члены которого имеют вид

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left\{(m-\rho)^2 + \sigma^2 + \frac{\sigma^2\rho}{m} + \cdots\right\}. \quad (12)$$

Поправка, обусловленная членом $\sigma^2\rho/m$, мала, и в большинстве приложений ею в первом приближении можно пренебречь. На частоту линий в полосах, определяемую разностью выражений для двух уровней энергии (12), она влияет в еще меньшей степени, чем на сами уровни энергии. Если ограничиться главными членами, то результат можно сформулировать так: *в общем случае линейные относительно m члены входят наряду с квадратичными не только в выражение для частот линий в полосах, но и в выражения для термов.* При $\sigma = 0$ этот же результат получил Кратцер [6].

§ 2. Применение к инфракрасным полосам в спектрах галоидоводородов

Как известно, инфракрасные полосы следует относить к таким процессам излучения в молекуле, которые обусловлены не электронной конфигурацией, а колебаниями ядер и вращением молекулы. Из всех двухатомных газов только у галоидоводородов эти полосы при исследовании обнаружили столь большую дисперсию, что их удалось разложить на дискретные линии. Как и следовало ожидать из теории, полосы галоидоводородов состоят из двух симметричных серий приблизительно эквидистантных линий. Характерно, что линия в центре полосы отсутствует, вследствие чего расстояние между двумя ближайшими к центру полосы линиями ровно вдвое больше, чем расстояние между другими соседними линиями. Обстоятельное теоретическое исследование инфракрасных полос и, в частности, попытку объяснить выпадение нулевой линии предпринял Кратцер [7]. В основе его теории лежит предположение о том, что отрицательные ионы галоидов не обладают результирующим моментом импульса электронов, позволяющее использовать для молекул галоидоводородов известную «гантельную модель». Для объяснения выпадения нулевой линии прежде всего следует предположить, что состояние, в котором отсутствует вращение ($m = 0$), не может встречаться со сколько-нибудь значительной час-

[6] Для величины $m^* = m - \rho$ Кратцер (см. прим. 3) употребляет термин (Laufzahl). В теории полосатых спектров это число играет роль, аналогичную той, которую в теории линейчатых спектров атомов играет эффективное квантовое число. В частности, Кратцер обнаружил, что значения «Laufzahl» весьма близки к полуцелым. Как мы увидим в § 3, это обстоятельство, по-видимому, следует считать столь же случайным, как и то, что эффективные квантовые числа S-термов некоторых атомов также имеют полуцелые значения. В общем случае как «Laufzahl» в полосатых спектрах, так и эффективные квантовые числа в линейчатых спектрах атомов целыми быть не обязаны.

[7] *A. Kratzer.* Z. Phys., 1920, 3, 289.

тотой. Это предположение согласуется с общим правилом Бора, согласно которому квантовым состояниям с нулевым моментом импульса следует приписывать нулевой статистический вес. Однако для объяснения экспериментальных фактов Кратцеру пришлось ввести еще одно требование: считать запрещенным стационарное состояние с $m = 0$, в котором не происходят колебания ядер, и в то же время допустить существование состояния с $m = 0$, в котором ядра колеблются. Крайне неудовлетворительный характер такого предположения очевиден [8].

Развитие проблемы вступило в новую стадию после того, как Бор создал новую теорию периодической системы. Согласно этой теории, следует ожидать, что атомы благородных газов и схожие с ними по строению отрицательные ионы галоидов обладают результирующим моментом импульса электронов, равным 1 $(h/2\pi)$. Простейшее предположение заключалось бы в том, что и молекулы галоидоводородов обладают таким же моментом импульса электронов, причем направленным параллельно прямой, соединяющей ядра. Однако из известной формулы для энергии симметричного волчка нетрудно видеть, что при этом расстояние между двумя самыми внутренними линиями в инфракрасной полосе было бы втрое, а не вдвое, как следует из эксперимента, больше расстояния между другими соседними линиями. Как будет показано ниже, эту трудность можно устранить, если рассмотреть общий случай, когда момент импульса электронов, как уже говорилось выше, образует с прямой, соединяющей ядра, произвольный угол.

Рассмотрим прежде всего, к каким требованиям приводит общая формула (11) для случая инфракрасных полос, когда приходится иметь дело с переходами, при которых квантовое число изменяется на 1, в то время как момент инерции A в начальном и конечном состояниях по существу остается одним и тем же. Вместо точной формулы (11) воспользуемся разложением (12), так как совершаемая при этом ошибка имеет порядок $1/m^2$ и при малых m на результате сказывается незначительно. Если обозначить через ν_0 частоту колебания ядер, то для частоты ν линии поглощения, отвечающей переходу $m \to m + 1$, получим:

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 A}\left[(m + 1 - \rho)^2 - (m - \rho)^2\right] = \nu_0 + \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m - \rho + \frac{1}{2}\right). \qquad \text{(13а)}$$

Аналогичным образом при переходе $m + 1 \to m$ имеем

$$\nu = \nu_0 - \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m - \rho + \frac{1}{2}\right). \qquad \text{(13б)}$$

Число m должно принимать все целые положительные значения $\geqslant \sigma$. Нетрудно видеть, что $h/4\pi^2 A$ есть расстояние между эквидистантными линиями, а $\frac{h}{4\pi^2 A}\, 2\left(m_0 - \rho + \frac{1}{2}\right)$ — расстояние между ближайшими к центру полосы

[8] Приводимая нами формулировка отличается от первоначальной формулировки Кратцера. Последняя противоречит предположению о возможности равновесного излучения даже в том случае, если соударения между молекулами не происходят.

линиями, где m_0 — наименьшее целое число $\geqslant \sigma$. При $\rho = 0$, $\sigma = 1$ (т. е. при импульсе электронов, параллельном прямой, соединяющей ядра) последнее расстояние, как и утверждалось выше, втрое больше расстояния между остальными линиями. С другой стороны, при $\rho = 1$, $\sigma = 0$ (т. е. когда импульс электронов составляет прямой угол с прямой, соединяющей ядра) расстояние между самыми внутренними линиями равно расстоянию между любыми двумя соседними линиями, и в этом случае линии оказываются не приближенно, а в точности эквидистантными. Поскольку расстояние между самыми внутренними линиями вдвое больше расстояния между остальными линиями, множитель $2\,(m_0 - \rho + {}^1/_2)$ должен быть равен 2, откуда

$$m_0 - \rho = \frac{1}{2}\,. \tag{14}$$

В этом равенстве заключены общие сведения о молекулах галоидоводородов, которые можно извлечь из их инфракрасных спектров. Для отыскания обеих неизвестных ρ и σ одного лишь уравнения (14), очевидно, недостаточно.

Поэтому нам придется сделать еще одно предположение относительно момента импульса электронов в молекуле. В общем случае произвольной двухатомной молекулы нельзя заранее ожидать, что момент импульса электронов будет квантованным и равен кратному $h/2\pi$. Мы будем сначала исходить из предположения о том, что полный момент импульса электронов у молекул галоидоводородов так же, как и у свободных отрицательных ионов галоидов, равен 1 $(h/2\pi)$. Если угол между моментом импульса электронов и прямой, соединяющей ядра, обозначить через α, то

$$\rho = \sin\alpha, \qquad \sigma = \cos\alpha, \qquad m_0 = 1,$$

и, следовательно, из равенства (14) мы получим:

$$\rho = \sin\alpha = \frac{1}{2}\,, \qquad \alpha = 30^\circ.$$

Таким образом, если высказанное выше предположение соответствует действительности, то инфракрасный спектр галоидоводородов показывает, что момент импульса электронов в таких молекулах образует с прямой, соединяющей ядра, угол приблизительно в 30°. Если же при этих предположениях ($\rho = 1/2$, $\rho^2 + \sigma^2 = 1$) вычислить спектр не по приближенной формуле (12), а по точной, (11), то формула для расстояний между линиями получится несколько иной. Однако различие между результатами невелико, и во втором случае мы вновь заключаем из экспериментов, что интересующий нас угол незначительно отличается от 30°.

Более трудным является вопрос о переходах, при которых квантовое число m остается неизменным и согласно (11) колебание ядер должно было бы вызывать поглощение с частотой ν_0. При этом всякий раз, когда движение ядер происходит не в инвариантной плоскости, т. е. когда σ отлично от нуля, следует прежде всего ожидать, что колебание, соответствующее таким переходам, будет иметь конечную амплитуду. Правда, при возрастании m

эта амплитуда быстро спадает до нуля, так что угол, образуемый линией, соединяющей ядра, с направлением импульса, при возрастании m должен стремиться к 90°. Однако наблюдения показывают, что интенсивность перехода $1 \rightarrow 1$ по сравнению с интенсивностью перехода $1 \rightarrow 2$ практически равна нулю. Более точная теоретическая оценка интенсивности линии ν_0 возможна лишь при условии, если у нас имеются более подробные сведения о колебаниях ядер и, в частности, о том, как происходит колебание результирующего электрического момента молекулы, для чего необходимы более точные знания модели молекулы галоидоводородов, нежели те, которыми мы располагаем в настоящее время. Однако вряд ли можно ожидать, что интересующие нас колебательные компоненты будут отсутствовать во всех вращательных состояниях.

Упомянутая трудность не возникает, если исходить из другого предположения: принять, что $\sigma = 0$, т. е. что момент импульса электронов ортогонален прямой, соединяющей ядра, и, в отличие от импульса электронов в свободных ионах галоидов, равен приблизительно $^1/_2$ $(h/2\pi)$. Вследствие квантовых условий это означало бы, что не существует вращательных стационарных состояний молекулы. При вращениях ядра колеблются в инвариантной плоскости молекулы, и колебательные компоненты в результирующем электрическом моменте, обусловливающие переходы с неизменяющимся m, могут отсутствовать во всех вращательных состояниях. Поэтому мы склонны отдать предпочтение второму предположению.

Было бы чрезвычайно интересно экспериментально исследовать тонкую структуру и линии, выпадающие из центра полос, в инфракрасных спектрах других двухатомных газов. Следует ожидать, что значение ρ будет различным у разных газов, и вследствие этого расстояние между двумя ближайшими к центру полосы линиями также будет различным.

Остановимся кратко на том, как, согласно теоретическим представлениям, рассматриваемые молекулы будут вести себя во внешнем электрическом поле. Для случая, когда момент импульса электронов равен нулю, подробная теория эффекта Штарка в инфракрасных спектрах была разработана Хеттнером [9]. В этом случае эффект Штарка первого порядка наблюдается лишь у линий, возникающих из комбинаций термов с $m = 0$. В общем случае, когда полный импульс электронов не ортогонален линии, соединяющей ядра, эффект Штарка наблюдается и у других линий. Действительно, если мы рассмотрим термы, у которых период теплового вращения велик по сравнению с пропорциональным напряженности поля периодом прецессии импульса вокруг направления поля (при обычных условиях это выполняется уже при m, бо́льшим или равным следующему за $\sqrt{\rho^2 + \sigma^2}$ целому числу), то расщепление уровней будет просто равно произведению электрического момента M молекулы, напряженности поля F и среднего по времени значения косинуса между направлением электрического момента и направлением поля. Если обозначить через μ азимутальное квантовое число, которое определяет компоненту полного момента импуль-

[9] *G. Hettner.* Z. Phys., 1920, 2, 349.

са в направлении поля, и для простоты предположить, что направление электрического момента совпадает с направлением прямой, соединяющей ядра, то, как показывают несложные выкладки,

$$\Delta E = -MF\frac{\mu\sigma}{m^2}. \qquad (15)$$

Во всяком случае ясно, что отсутствие эффекта Штарка первого порядка у линий с большими m было бы прямым доказательством того, что σ обращается в нуль.

Здесь следует также упомянуть вопрос о диэлектрической постоянной двухатомных дипольных газов, квантовотеоретический анализ которого для случая нулевого импульса электронов был проведен одним из нас [10]. По причинам, изложенным в указанной статье, у молекулы HCl, обладающей отличным от нуля импульсом электронов, также следует ожидать отклонения численного множителя в выражении для температурной зависимости диэлектрической постоянной от значения $^1/_3$, даваемого формулой Дебая в классической теории, в сторону больших значений. Модель, положенная в основу настоящей работы, приводит к значению множителя, отличному от указанного в упомянутой статье. Мы не проводили более точного вычисления этого множителя на основе новой модели еще и потому, что наша теория не допускает непосредственной экспериментальной проверки. Действительно, для этого потребовалось бы, независимо от измерения температурной зависимости диэлектрической постоянной, какимлибо иным способом найти или оценить электрический момент молекулы. Проще всего это можно сделать, сравнивая длину диполей с расстоянием между ядрами, взятым из данных по инфракрасным спектрам. Однако новыми экспериментами Фалькенхагена [11] и Фривольда и Одд Хасселя [12] с достоверностью установлено, что длина диполя, даже если ее вычислять по классической формуле из температурной зависимости диэлектрической постоянной, существенно меньше расстояния между ядрами. Отсюда можно сделать важное заключение: внешняя оболочка иона хлора из-за наличия ядра водорода испытывает весьма значительную деформацию. При этом, как и предполагалось ранее, подразумевается, что результирующий момент импульса электронов в молекулах HCl существенно отличается от момента импульса электронов свободных ионов галоидов.

§ 3. Применение к полосам, лежащим в видимой части спектра, и в особенности к кислородным полосам Рунге

Теперь мы хотим обсудить общие результаты § 1 в применении к полосам, лежащим в видимой части спектра, когда электронная конфигурация в начальном и конечном состояниях различна, но всю молекулу по-прежнему

---

[10] *W. Pauli.* Z. Phys., 1921, 6, 319.

[11] *H. Falkenhagen.* Phys. Z., 1922, 23, 87.

[12] *O. E. Frivold, Odd Hassel.* Phys. Z. 1923, 24, 82. Мы хотели бы выразить здесь нашу благодарность Фривольду, любезно разрешившему нам ознакомиться со своей работой.

можно рассматривать как твердую. При вычислении линий этих полос по формуле (11) следует иметь в виду, что момент инерции и момент импульса электронов в начальном и конечном состояниях различны. Если величины, относящиеся к начальному состоянию, обозначить одним, а величины, относящиеся к конечному состоянию, — двумя штрихами и вместо (11) воспользоваться приближенной формулой (12), то получится ряд частот ν_P, ν_Q, ν_R для положительной, отрицательной и нулевой ветвей, отвечающих соответственно переходам $m+1 \to m$, $m \to m+1$, $m \to m$:

$$\nu_P = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2}\left[\frac{(m+1-\rho')^2}{A'} - \frac{(m-\rho'')^2}{A''} - \left(\frac{\sigma'^2}{A'} - \frac{\sigma''^2}{A''}\right)\right], \tag{16а}$$

$$\nu_Q = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2}\left[\frac{(m-\rho')^2}{A'} - \frac{(m+1-\rho'')^2}{A''} - \left(\frac{\sigma'^2}{A'} - \frac{\sigma''^2}{A''}\right)\right], \tag{16б}$$

$$\nu_R = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2}\left[\frac{(m-\rho')^2}{A'} - \frac{(m-\rho'')^2}{A''} - \left(\frac{\sigma'^2}{A'} - \frac{\sigma''^2}{A''}\right)\right]. \tag{16в}$$

Что касается положения нулевой ветви, то здесь возникает простое комбинационное соотношение

$$\nu_P(m) - \nu_R(m+1) = \nu_R(m) - \nu_Q(m),$$

не зависящее от какой бы то ни было конкретной теории. Кроме того, видим, что положительная и отрицательная ветви в общем случае задаются здесь квадратичными формами с различными коэффициентами от линейных и постоянных членов, причем ни одна из этих ветвей не служит продолжением другой. На эти следствия указал еще Кратцер [13]. В тех случаях, когда нечто подобное наблюдается в действительности, речь идет о полосах, состоящих не из простых линий, а из линий, обладающих тонкой структурой. Как будет показано в следующем параграфе, это отнюдь не означает, что должны выполняться те предположения о модели молекулы, которые положены в основу наших рассмотрений в этом параграфе. Не останавливаясь сейчас более подробно на общем случае, рассмотрим частный случай, когда значение ρ в начальном и конечном состояниях одно и то же:

$$\rho' = \rho'' = \rho.$$

На первый взгляд это предположение кажется весьма произвольным, однако существуют различные экспериментальные факты, подтверждающие его. Из (16а) и (16б) можно заключить следующее. Если положительную ветвь представить в виде

$$\nu_P = c_0 + c_1 m + c_2 m^2, \tag{17а}$$

то отрицательную ветвь можно будет представить в виде той же квадратичной формы, если m заменить на $-m-1+2\rho$:

$$\nu_Q = c_0 + c_1\bar{m} + c_2\bar{m}^2, \tag{17б}$$

где

$$\bar{m} = -m-1+2\rho. \tag{18}$$

[13] См. прим. 3.

В самом деле, при $\rho' = \rho'' = \rho$ эта подстановка переводит (16б) в (16а). Лишь при $\rho = {}^1/_2$ или ρ, равном целому кратному ${}^1/_2$ (что, как было показано в предыдущем параграфе, отвечает инфракрасным полосам в спектре галоидоводорода), величины m и $\overline{m}$ принимают целые значения. С одним из таких случаев, как указывает Кратцер, мы сталкиваемся при рассмотрении так называемых полос циана [14], когда, согласно Хойрлингеру, формула (17а) с целочисленными m оказывается применимой как к положительной, так и к отрицательной ветви. В общем случае величины m и $\overline{m}$ целочисленными не будут.

С несколько более общим случаем мы, по-видимому, сталкиваемся при рассмотрении кислородных полос, данные о которых недавно были опубликованы Рунге [15]. Как показал Рунге, в этом случае частоты линий положительной и отрицательной ветвей можно представить с помощью одной и той же квадратичной формы; однако, когда m у положительной ветви пробегает целые значения, ряд значений $\overline{m}$ у отрицательной ветви отличается от ряда целых отрицательных чисел на постоянную величину, приближенно равную ${}^1/_2$. Из равенства (18) видно, что при этом ρ следовало бы положить примерно равным ${}^1/_4$. (При изменении нумерации линий значение ρ изменилось бы на величину, кратную ${}^1/_2$.) Отсюда делается вывод: тот факт, что ρ у некоторых полос имеет значение, равное ${}^1/_2$, не имеет принципиального значения. Нулевая ветвь, по-видимому, отсутствует и в полосах Рунге. В этой связи следует повторить то, что было сказано в § 2 относительно инфракрасных полос в спектрах галоидоводородов.

§ 4. Заключительные замечания по вопросам сложной структуры и эффекта Зеемана в полосатых спектрах

Как следует из результатов § 1, при фиксированной электронной конфигурации, коль скоро мы ограничиваемся рассмотрением двухатомных молекул, каждому значению m отвечает вполне определенное значение вращательной энергии. Поэтому возникающую во многих случаях сложную структуру полосатых спектров следует интерпретировать так, чтобы речь шла о различных электронных конфигурациях с близкими значениями энергии [16]. Однако зависимость расстояния между линиями от m не всегда оказывается столь простой, как можно было бы ожидать, если исходить из принятой нами модели молекулы. Отсюда можно заключить, что в таких случаях вращение молекулы непосредственно влияет на электронную конфигурацию и, в частности, что направление момента импульса электронов

---

[14] Мы не можем присоединиться к указанной в работе Кратцера интерпретации дублетов в этих полосах, поскольку при этом пришлось бы принимать во внимание такие вращательные состояния, которые, как показано в § 1, оказываются неустойчивыми.

[15] См. прим. 2.

[16] Наша точка зрения отличается от точки зрения Кратцера (см. прим. 3), согласно которой сложную структуру линий в полосах следует относить за счет различных видов вращений.

не связано жестко с молекулой и не вращается вместе с ней, как мы до сих пор предполагали.

Мы хотели бы обсудить несколько подробнее границы применимости этого предположения. В отличие от инфракрасных полос, в большинстве полос видимой части спектра речь идет о сильно возбужденных молекулах, которые можно представлять себе состоящими из иона молекулы и движущегося вокруг него «оптического электрона». Относительно иона молекулы, как показано в § 1, мы можем предположить, что он вращается, как твердое тело. Поведение же оптического электрона при вращении иона молекулы, напротив, существенно зависит от характера силы связи между ним и ионом [17]. Мы считаем весьма вероятным, что квантовое состояние электронной конфигурации при этом можно охарактеризовать тремя квантовыми числами n, k и j, аналогичными соответствующим квантовым числам в линейчатых спектрах атомов [18]. Число n отвечает главному квантовому числу в линейчатых спектрах; k и j характеризуют отклонение траектории от чисто периодического решения, причем k связано с периодическим изменением вида траектории и ее положением относительно оси всей молекулы, а j — с прецессией, которую плоскость траектории электрона совершает в среднем вокруг этой оси. Смысл j заключается в том, что полный момент импульса системы равен $jh/2\pi$. Если бы поле было в точности центрально-симметричным, то вращение иона молекулы никак бы не сказывалось на оптическом электроне и не могли бы происходить переходы, при которых одновременно изменяются квантовые числа электрона и вращательное квантовое число m. Именно с такими переходами и связано возникновение полос в видимой области спектра. Мерой интенсивности сил связи можно считать частоту ω_j средней прецессии плоскости траектории оптического электрона вокруг направления полного импульса электронов. Если эта частота ω_j велика по сравнению с частотой ω_m вращения иона молекулы, то плоскость траектории оптического электрона при вращении иона молекулы будет следовать за ним, и вся молекула будет вести себя, как твердое тело, т. е. так, как предполагалось в нашей работе. Таким образом, условие справедливости нашего предположения можно записать в виде неравенства

$$\omega_j \gg \omega_m. \tag{19}$$

При возрастании m между периодами ω_j и ω_m наступает конфликт, вызванный тем, что плоскость траектории оптического электрона не может более следовать за вращающимся ионом молекулы. В другом предельном случае, когда $\omega_m \gg \omega_j$, плоскость траектории оптического электрона бу-

[17] Эти представления были развиты Бюргерсом в его диссертации. Однако в рассмотренном им случае, когда силы связи велики, они не дают ничего нового по сравнению с обычным подходом, когда молекулу считают твердым телом.

[18] Эта гипотеза открывает принципиальную возможность для понимания обнаруженных различными авторами указаний о том, что постоянная Ридберга в полосатых спектрах играет роль, аналогичную той, которую она играет в атомных спектрах (см. *A. Fowler*. Proc. Roy. Soc. London, 1915, **A91**, 208, а также *J. W. Nickolson*. Proc. Roy. Soc. London, 1915, **A91**, 482).



В. ПАУЛИ
(Принстон, начало 40-х годов)

дет совершать простую прецессию вокруг направления полного момента импульса молекулы, не зависящую от вращения иона молекулы. В этом случае мы уже не можем говорить о постоянстве угла, образуемого направлением момента импульса электронов всей молекулы с прямой, соединяющей ядра.

В пользу последнего результата говорит анализ эффекта Зеемана в полосатых спектрах. В силу гипотезы, изложенной в § 1, вся молекула в целом ведет себя, как твердое тело; поэтому теоретические расчеты ожидаемого эффекта Зеемана не встречают никаких трудностей и могут быть проведены по аналогии с расчетами эффекта Зеемана в инфракрасных полосах [см. формулу (15)]. Так же как и там, мы ограничимся случаем, когда частота ω_m велика по сравнению с ларморовой частотой. При обычных напряженностях поля это выполняется уже при m, большем или равном целому числу, следующему за $\sqrt{\rho^2 + \sigma^2}$. Кроме того, мы исходим из несколько более общего предположения, чем требуется для классической электронной теории магнетизма, поскольку из теории аномального эффекта Зеемана в линейчатых спектрах нам известно, что силы Лоренца для вычисления такого эффекта недостаточно. Мы предполагаем, что молекула обладает магнитным моментом M, величина которого не зависит от вращения молекулы, а направление фиксировано и лежит в плоскости, проходящей через прямую, соединяющую ядра, и направление импульса электронов. (Согласно классической электронной теории магнетизма, направления магнитного момента и импульса электронов совпадают.) Если обозначить через H напряженность внешнего магнитного поля, через β — угол между магнитным моментом и прямой, соединяющей ядра, и наконец через μ — азимутальное квантовое число, то изменение ΔE энергии молекулы в поле будет равно

$$\Delta E = -MH\frac{\mu}{m}\left(\sin\beta\,\frac{\sqrt{m^2-\sigma^2}}{m} + \cos\beta\,\frac{\sigma}{m}\right). \tag{20}$$

Если отсюда вычислить эффект Зеемана для линий, отвечающих изменению квантовых чисел m и μ на ± 1 или 0, то при больших значениях m по сравнению с обычным расщеплением он окажется малой величиной порядка $1/m$. В действительности же имеется много случаев, когда и при очень больших значениях m (например, при $m = 18$) зеемановское расщепление оказывается больше нормального [19]. Поскольку нам трудно представить себе, что M с увеличением m возрастает, приходится делать вывод о том, что в таких случаях плоскость траектории оптического электрона не связана жестко с ионом молекулы и не увлекается им при вращении.

Этими замечаниями мы заканчиваем рассмотрение более тонких вопросов теории полосатых спектров. Цель нашей работы заключалась лишь в том, чтобы проследить за применением механики вращающейся двухатомной молекулы с произвольно направленным импульсом электронов к теории полосатых спектров до тех пор, пока результаты не зависят от специальных предположений о модели молекулы.

Получена 3 января 1923 г.

---

[19] *A. Fortrat.* C. R. Acad. sci. Paris, 1913, 157, 991.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АНОМАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ЗЕЕМАНА*

В работах Ланде[1] и Зоммерфельда[2] по наблюдаемому расщеплению линий при аномальном эффекте Зеемана было вычислено расщепление комбинационных термов в дублетных спектрах щелочных металлов и триплетных спектрах щелочноземельных элементов. В недавно опубликованной важной работе Ланде [3], опираясь на результаты тщательных измерений, проведенных Баком [4], провел квантовотеоретический анализ обширного класса мультиплетов в слабом внешнем поле для случая эффекта Зеемана и получил результаты, которые можно рассматривать как естественное обобщение, имевшейся ранее теории дублетных и триплетных спектров. В то же время попытки интерпретировать с помощью моделей экспериментально наблюдаемые закономерности пока все еще наталкиваются на значительные трудности, и полное решение этой проблемы, по-видимому, недостижимое в рамках квантовой теории многократно периодических систем, требует введения новых понятий [5]. Так, Гейзенберг [6] предпринял попытку интерпретировать с помощью моделей спектры щелочных и щелочноземельных элементов. Хотя теория Гейзенберга послужила стимулом для исследований в ряде направлений, однако, как неоднократно подчеркивалось [7], эта теория в том виде, какой она имеет в настоящее время, по многим причинам вряд ли может считаться удовлетворительным решением проблемы. В подобной ситуации нам представляется небесполезным попытаться установить простые формальные свойства значений квантовых чисел комбинационных термов для случая эффекта Зеемана независимо от модельных интерпретаций.

В настоящей статье излагаются результаты, полученные с помощью такого подхода. Их можно рассматривать как непосредственное обобщение

---

* *Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes.*— Z. Phys., 1923, 16, 155—164.

[1] *A. Landé.* Z. Phys., 1921, 5, 231; Phys. Z., 1921, 22, 417; Z. Phys., 1921, 7, 398; 1922, 11, 353.

[2] *A. Sommerfeld.* Z. Phys., 1921, 8, 257; Atombau und Spektrallinien, 3 Aufl. Braunschweig, 1922; 6 Kap., § 7. (См. также более старую работу: *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1920, 63, 221.

[3] *A. Landé.* Z. Phys., 1923, 15, 189.

[4] *E. Back.* Z. Phys., 1923, 15, 206. Пользуясь случаем, выражаю признательность профессору Ланде, любезно разрешившему мне ознакомиться с его работой до выхода ее из печати. О структуре мультиплетов см. также *A. Sommerfeld.* Ann. Phys., 1923, 73, 32.

[5] *N. Bohr.* Ann. Phys., 1923, Kayser-Jubiläumsheft.

[6] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1922, 8, 273.

[7] *N. Bohr.* Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig, 1923, S. 167; *A. Landè.* Z. Phys., 1923, 15, 189.

проведенного Зоммерфельдом квантовотеоретического анализа эффекта Зеемана в спектрах щелочных и щелочноземельных элементов для случая сильных полей. Полученные нами результаты позволяют указать значения квантовых чисел для комбинационных термов в сильных внешних магнитных полях для всего класса мультиплетов, исследованного Ланде (§ 2). Кроме того, на основе общего правила, связанного с условием симметрии для квантовых чисел при переходе от сильных полей к слабым, необычайно просто вычислить полученные Ланде значения коэффициента расщепления g для всех мультиплетов того же класса (§ 3). Это правило следует рассматривать как общий закон, позволяющий вычислять значения коэффициента расщепления g по известным значениям термов в сильных полях. Чтобы облегчить понимание работы, мы приводим в § 1 обзор известных закономерностей тонкой структуры спектров и общего вида серий при эффекте Зеемана в слабых полях, поскольку между тем и другим существует тесная взаимосвязь. При этом все изложение основано на уже упоминавшейся работе Ланде о мультиплетах.

§ 1. Как известно, спектральные термы можно характеризовать тремя квантовыми числами n, k, j. Квантовое число n (так называемое главное квантовое число) в дальнейшем мы исключим на основе правила Престона и будем использовать лишь квантовое число k и квантовое число j, характеризующее при заданном значении k различные термы, обусловленные сложной структурой спектров. Число термов, соответствующих данному k, с возрастанием k сначала пробегает ряд нечетных чисел 1, 3, 5, ..., а затем, начиная с некоторого значения k, становится постоянным. Это *перманентное максимальное число* термов может быть как четным, так и нечетным. Оно определяет сложную структуру соответствующего спектра. В зависимости от того, равно ли оно 1, 2, 3, 4, ..., говорят о синглетах, дублетах, триплетах, квадруплетах, ... В синглете термы всегда простые. В дублете при $k = 1$ имеется *один* терм, при $k \geqslant 2$ — *два* терма. В триплете при $k = 1$ имеется *один* терм, при $k \geqslant 2$ — *три* терма. В квадруплете при $k = 1$ имеется *один* терм, при $k = 2$ — *три* терма и при $k \geqslant 3$ — *четыре* терма. В зависимости от того, четно или нечетно максимальное число термов, мы для краткости будем говорить просто о четных или нечетных мультиплетах. Для удобства систематики спектров целесообразно, следуя Ланде, ввести число i (Ланде обозначил его R), равное половине максимального числа термов и принимающее для синглетов, дублетов, триплетов, ... соответственно значения 1/2, 1, 3/2, ... Нетрудно видеть, что максимальное число термов достигается при $k > i$.

Сопоставляя квантовые числа k и j термам, получаем возможность легко и просто обозревать те ограничения, которым должны удовлетворять комбинации термов. Как известно, комбинации термов подчиняются простому правилу, согласно которому в процессах излучения k может изменяться лишь на единицу, а j либо изменяться на единицу, либо сохранять свое значение. Наоборот, значения k и j для определенного атома определяются комбинационными правилами с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Условимся о следующих обозначениях.

1. Поставим в соответствие s-, p-, d-, b-термам целочисленные значения $k = 1, 2, 3, 4, \ldots$

2. При определенном характере сложной структуры спектров (если $k > i$, т. е. если достигается максимальное число термов, соответствующее заданному значению k) будем сопоставлять этим термам значения j так, чтобы они располагались симметрично относительно $j = k$.

Из требований 1 и 2 следует, что число j в четных мультиплетах принимает полуцелые, а в нечетных — целые значения. При $i = 1/2, 1, 3/2, \ldots$ квантовое число j принимает значения k; $k + 1/2, k - 1/2$; $k + 1, k, k - 1, \ldots$, вообще, $k + i - 1/2, k - (i - 1/2)$. Чтобы комбинации, составленные по правилам 1 и 2, согласовывались с экспериментом, термам с $k \leqslant i$ необходимо сопоставлять значения j, расположенные симметрично относительно значения $j = i + 1/2$, т. е. $j = i + 1/2$ при $k = 1$; $j = i - 1/2, i + 1/2, i + 3/2, \ldots$ при $k = 2$; вообще, $j = i + 1/2 - (k - 1), \ldots, i + 1/2 + (k - 1)$, если $k \leqslant i$.

Относительно общей формы эффекта Зеемана на рассматриваемых сериях в случае слабых полей проведенный Ланде квантовотеоретический анализ позволяет утверждать следующее. Каждый комбинационный терм спектра, испускаемого в отсутствие внешних полей, в случае эффекта Зеемана расщепляется на ряд эквивалентных термов, расстояние от которых до нерасщепленного терма определяется по формуле

$$E = mgoh, \tag{1}$$

где

$$o = \frac{eH}{4\pi mc} \tag{2}$$

— заданная ларморова частота, m — новое квантовое число, последовательные допустимые значения которого отличаются на 1, а g — так называемый коэффициент расщепления, значения которого характеризуют различные стационарные состояния невозмущенного атома.

Изменения числа m в процессах перехода, сопровождающих изучение, при любых интенсивностях внешних полей подчиняются тем же правилам отбора и поляризации, что и в случае нормального эффекта Зеемана (при $\Delta m = \pm 1$ имеем σ-компоненты, при $\Delta m = 0$ — π-компоненты). Кроме того, в случае слабых полей выпадают те π-компоненты, для которых в начальном и в конечном состояниях $m = 0$ и одновременно квантовое число j остается неизменным. По этой же причине даже в отсутствие внешнего магнитного поля выпадают те компоненты тонкой структуры, у которых m как для начального, так и для конечного термов может принимать лишь нулевое значение [8].

Согласно (1) значения m можно брать непосредственно из данных о расщеплении термов, при этом никакой неопределенной аддитивной константы не остается. Оказывается, что для четных мультиплетов m принимает полуцелые значения, а для нечетных — целые. Число значений, ко-

---

[8] См. прим. 5.

торые может принимать m, определяется квантовым числом j, поскольку всегда должно выполняться неравенство $|m| < j$. Соответственно для четных мультиплетов m принимает значения $\pm 1/2, \pm 3/2, \ldots, \pm (j - 1)$, а для нечетных — значения $0, \pm 1, \ldots, \pm (j - 1)$.

Представляет интерес рассмотреть число стационарных состояний, на которые расщепляется при включении внешнего поля данное стационарное состояние невозмущенного атома. При фиксированных j и k, как следует из приведенных выше допустимых значений m, всегда возникает $2j - 1$ состояний. Таким образом, число всех стационарных состояний во внешнем поле, соответствующих определенному значению k, равно $2i(2k - 1)$ (формула верна и при $k > i$, и при $k \leqslant i$).

Тип сложной структуры, наблюдаемой у различных элементов, определяется весьма простым общим правилом, имеющим фундаментальное значение, — *правилом Ридберга чередования четности мультиплетов*. Это правило гласит: сложная структура спектров, испускаемых нейтральными атомами одного элемента, содержит либо только четные, либо только нечетные мультиплеты. При переходе от одного элемента периодической системы к другому, непосредственно следующему за ним, четность мультиплетов изменяется на обратную; при этом спектры благородных газов обладают нечетными мультиплетами [9]. Далее, p-кратная ионизация, согласно спектроскопическому правилу смещения, соответствующему линейному характеру тонкой структуры, эквивалентна смещению в периодической системе на p номеров влево. Приведенная формулировка правила Ридберга обладает тем недостатком, что максимальное число термов, если оно достигается при больших значениях k, часто бывает непосредственно не наблюдаемым, поскольку либо неизвестны соответствующие термы, либо в интересующем нас участке спектра детали сложной структуры неразрешены. Поэтому правило Ридберга удобнее формулировать несколько иначе: «В случае эффекта Зеемана спектры испускания нейтральных атомов какого-нибудь элемента соответствуют либо только полуцелым, либо только целым значениям квантового числа m, причем при переходе от одного элемента периодической системы к другому, непосредственно следующему за ним, m попеременно принимает то целые, то полуцелые значения (у благородных газов m принимает целые значения)».

Приведенная формулировка правила Ридберга представляется нам наиболее изящной, поскольку допускает прямую экспериментальную проверку. Правило чередования четности мультиплетов в этой формулировке подтверждается всей совокупностью имеющихся экспериментальных данных. Возникает интересный вопрос о том, сколь оно универсально и, в частности, выполняется ли оно в тех случаях, когда в испускании спектра участвуют, как у редких земель, внутренние группы электронов.

§ 2. Переходим теперь к рассмотрению исследованного Ланде класса мультиплетов в случае *сильного* внешнего поля. Как известно, в синглетных

---

[9] Спектр водорода составляет, разумеется, исключение.

Таблица 1

Дублетные термы

k \ m	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
1				—1	1			
2			—2	—1, 0	0, 1	2		
3		—3	—2, —1	—1, 0	0, 1	1, 2	3	
4	—4	—3, —2	—2, —1	—1, 0	0, 1	1, 2	2, 3	4

Таблица 2

Триплетные термы

k \ m	—4	—3	—2	—1	0	1	2	3	4
1				—2	0	2			
2			—3	—2, —1	—1, 0, 1	1, 2	3		
3		—4	—3, —2	—2, —1, 0	—1, 0, 1	0, 1, 2	2, 3	4	
4	—5	—4, —3	—3, —2, —1	—2, —1, 0	—1, 0, 1	0, 1, 2	1, 2, 3	3, 4	5

термах всегда наблюдается нормальный эффект Зеемана. В дублетах щелочных элементов и в триплетах щелочноземельных элементов зеемановское расщепление термов в условиях сильного внешнего поля было впервые рассмотрено Зоммерфельдом [10]. Существенно, что различные термы, отвечающие одному и тому же значению m, не одинаковы по величине, а всегда отличаются один от другого, хотя эффект Зеемана в этом предельном случае нормальный. Нормальный эффект Зеемана проявляется также в возникновении дополнительных ограничений комбинационных возможностей термов, помимо упомянутого в § 1 известного правила, которому подчиняются допустимые изменения квантового числа m. Это обстоятельство, а также значения термов можно обосновать экспериментально, если воспользоваться данными по так называемому парциальному эффекту Пашена — Бака. Мы приводим эти данные в табл. 1 и 2, указывая для каждого значения m и k соответствующие сдвиги термов в магнитном поле. Сдвиги измеряются в единицах oh, где o — ларморова частота (2). Из таблиц не видно, какому из термов, принадлежащих тому или иному значению m в случае слабого внешнего поля, соответствует определенный терм в случае

[10] См. работу Зоммерфельда в прим. 4.

интенсивного внешнего поля. Этот вопрос в данной работе мы не будем рассматривать более подробно.

Непосредственно из таблиц видно, что термы, отвечающие положительным и отрицательным значениям m, полностью симметричны. Чтобы добиться такой симметрии, мы, в отличие от результатов Зоммерфельда, вводим небольшое изменение и сопоставляем квантовому числу $m = -(k-1)$ значения энергии, равные $-k$ и $-(k-1)$, вместо приводимых у Зоммерфельда значений $-(k-1)$ и $(k-2)$. Введенное нами изменение согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Приведенные в таблицах данные допускают более простое аналитическое описание, если ввести два числа m_1 и μ, сумма которых равна m:

$$m = m_1 + \mu, \tag{3}$$

из которых первое (m_1) может принимать $2k - 1$ целочисленных значений $0, \pm 1, \ldots, \pm (k-1)$; второе же ($\mu$) для дублетов может пробегать два значения $\pm 1/2$ и для триплетов — три значения $0, \pm 1$. *Энергия E выражается через m_1 и μ по формуле*

$$\frac{E}{oh} = m_1 + 2\mu = m + \mu = 2m - m_1. \tag{4}$$

Упоминавшееся выше ограничение комбинационных возможностей термов заключается в том, что со значительной интенсивностью происходят лишь те переходы, в *которых число μ сохраняет свое значение.* Сопоставляя это правило с правилами отбора и поляризации, видим, что оно эквивалентно согласующемуся с экспериментом утверждением, согласно которому эффект Зеемана в предельном случае сильного внешнего поля сводится к нормальному лоренцевскому триплету.

Для исследованного Ланде типа эффекта Зеемана наш результат допускает обобщение на случай высших мультиплетов. *Мы предполагаем, что для них значения энергии также определяются соотношением* (4), *если m_1 и μ — два числа, сумма которых равна m* [*см. формулу* (3)]. *Первое число* (m_1) *может принимать $2k - 1$ значений* $0, \pm 1, \ldots, \pm (k-1)$, *а второе* ($\mu$) *в четных мультиплетах может принимать $2i$ значений* $\pm 1/2, \ldots, \pm (i - 1/2)$ *а в нечетных мультиплетах — $2i$ значений* $0, \pm 1, \ldots, \pm (i - 1/2)$[11]. При этом значения термов для положительных и отрицательных m снова будут симметричными. При данном значении k существует всего $2i(2k-1)$ термов, что, как и должно быть, согласуется с приведенным выше числом термов для случая слабого внешнего поля. Что касается ограничения комбинационных возможностей термов, то для высших мультиплетов они такие же, как для дублетов и триплетов. Поль-

[11] Не вводя чисел m_1 и μ, приведенное правило можно было бы сформулировать так: каждому значению m и k мы должны сначала сопоставить для четных мультиплетов значения энергии $m \pm 1/2, \ldots, m \pm (i - 1/2)$, а для нечетных — значения энергии $m, m \pm 1, \ldots, m \pm (i - 1/2)$, а затем вычеркнуть те из значений энергии, которые противоречат неравенству $2m - k < E/oh < 2m + k$.

зуясь соответствующими правилами, можно, например, вычислить значения энергий для квадруплетов и квинтуплетов в случае сильного внешнего поля. Эти значения приведены в табл. 3 и 4.

§ 3. По поводу приведенного нами обобщения значений энергии на случай высших мультиплетов в сильном внешнем поле следует заметить, что до сих пор не было проведено его прямой экспериментальной проверки. Однако правильность его в значительной мере подтверждается *общим формальным правилом, которое позволяет по значениям коэффициента расщепления g для слабого внешнего поля вычислять значения того же коэффициента для сильного внешнего поля.* Правило, о котором идет речь, можно сформулировать следующим образом: *при переходе от слабых полей к сильным сумма значений энергии, соответствующих всем стационарным состояниям, которые принадлежат допустимым значениям m и k, линейно зависит от интенсивности внешнего поля.*

В качестве частного случая отсюда следует, что для «крайнего» стационарного состояния, соответствующего при данном k наибольшим из допустимых значений m и j, сама энергия является линейной функцией интенсивности поля, поскольку максимальному значению m отвечает лишь одно-единственное стационарное состояние. Рассмотрим теперь другой частный случай, когда данному значению m соответствует максимальное число $2\,i$ стационарных состояний. Поскольку в этом случае, как следует из сказанного ранее, значения энергии в сильном внешнем поле расположены симметрично относительно значения, равного moh, сумма значений энергии просто делится на число слагаемых $(2\,i)$. Частное от деления для сильного внешнего поля равно, очевидно, moh. Однако, поскольку в силу нашего правила эта сумма должна иметь то же значение и для слабого внешнего поля, мы заключаем, что среднее арифметическое всех значений коэффициента расщепления g, соответствующих данному значению $k > i$, равно 1.

Оба только что рассмотренных частных случая были исследованы Гейзенбергом [12]. Гейзенберг также обнаружил, что сумма значений энергии (если их выразить в единицах oh по положению уровней в отсутствие внешнего поля) всегда принимает целочисленные значения. Отсюда, естественно напрашивается мысль о том, что в случае сильных внешних полей величина E/oh принимает целые значения. Формулируя наше правило, мы не подчеркивали этого обстоятельства потому, что оно было известно лишь для рассматриваемого специального типа эффекта Зеемана [13], и мы не

[12] Мы не можем согласиться с приведенной в работе Гейзенберга модельной интерпретацией правила — требованием того, что при излучении закон сохранения момента импульса должен выполняться лишь статистически. Мы считаем, что в данном случае речь идет не о статистике, а скорее об определенной симметрии стационарных состояний.

[13] То, что речь идет лишь о специальном типе эффекта Зеемана, по-видимому, следует из полученных Ланде значений коэффициента расщепления g для спектра неона (см. прим. 1), не подпадающих под схему коэффициентов g для рассматриваемого нами класса мультиплетов.

Таблица 3

Квадруплеты

k \ m	$-\frac{9}{2}$	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
1				—3	—1	1	3			
2			—4	—3, —2	—2, —1, 0	0, 1, 2	2, 3	4		
3		—5	—4, 3	—3, —2, —1	—2, —1, 0, 1	—1, 0, 1, 2	1, 2, 3	3, 4	5	
4	—6	—5, —4	—4, —3, —2	—3, —2, —1, 0	—2, —1, 0, 1	—1, 0, 1, 2	0, 1, 2, 3	2, 3, 4	4, 5	6

Таблица 4

Квинтуплеты

k \ m	—5	—4	—3	—2	—1	0	1	2	3	4	5
1				—4	—2	0	2	4			
2			—5	—4, —3	—3, —2, —1	—1, 0, 1	1, 2, 3	3, 4	5		
3		—6	—5, —4	—4, —3, —2	—3, —2, —1, 0	—2, —1, 0, 1, 2	0, 1, 2, 3	2, 3, 4	4, 5	6	
4	—7	—6, —5	—5, —4, —3	—4, —3, —2, —1	—3, —2, —1, 0, 1	—2, —1, 0, 1, 2	—1, 0, 1, 2, 3	1, 2, 3, 4	3, 4, 5	5, 6	7

могли заранее исключить появления нецелых значений E/oh и сумм энергий в сильных внешних полях. Однако мы считаем вполне вероятным, что избранная нами формулировка правила будет справедлива и в этом случае.

Независимо от указанного вопроса, который пока остается открытым, мы придаем особое значение тому месту в работе Гейзенберга, где говорится, что приведенное выше правило, если его применить к ряду стационарных состояний, отвечающих при данном k различным значениям m, позволяет однозначно вычислять коэффициенты расщепления g по значениям энергии в сильном внешнем поле. Это утверждение справедливо не только для дублетов щелочных металлов и триплетов щелочноземельных элементов, но и для высших мультиплетов.

Поясним сказанное на примере l-термов квинтуплета ($i = 5/2, k = 4$), для которого значения коэффициента расщепления были частично получены Гизелером (ошибочно обозначившего их d-термами) [14]. При $m = 5$ имеется *один* терм, при $m = 4$ — два, . . . , при $m = 1$ — *пять* термов. Обозначим значения g, расположенные в порядке убывания j, через $g_1, \ldots, g_5$. Тогда для суммы значений энергии в сильном внешнем поле из табл. 4 получаем:

$$5 g_1 = 7, \quad 4 (g_1 + g_2) = 11, \quad 3 (g_1 + g_2 + g_3) = 12,$$
$$2 (g_1 + g_2 + g_3 + g_4) = 10, \quad g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 = 5.$$

Отсюда

$$g_1 = \frac{7}{5}, \qquad p_2 = \frac{11}{4} - \frac{7}{5} = \frac{27}{20}, \qquad g_3 = 4 - \frac{11}{4} = \frac{5}{4}.$$
$$g_4 = 5 - 4 = 1, \; g_5 = 5 - 5 = 0,$$

что согласуется с результатами Ланде.

Таким образом, все приведенные в работе Ланде значения коэффициента расщепления g могут быть найдены численно. Нетрудно видеть, что число линейных уравнений, имеющихся в нашем распоряжении, всегда достаточно для определения коэффициента g. Выкладки можно провести не только численно, но и алгебраически, если воспользоваться выражениями для сумм значений энергии в сильном внешнем поле. Мы приведем лишь окончательный результат — общее выражение для коэффициента расщепления g, согласующееся с формулой Ланде:

$$g = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \, \frac{(k - {}^1/_2)^2 - i^2}{j\,(j-1)}, \tag{5}$$

или

$$g = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\left(k + i - \frac{1}{2}\right)\left(k + i + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{j-1} - \frac{1}{j}\right). \tag{5a}$$

Сравнивая это выражение с формулой Ланде, следует иметь в виду, что фигурирующие в ней числа K и J на $^1/_2$ меньше наших чисел k и j, а вели-

[14] *H. Gieseler.* Ann. Phys., 1922, 69, 147.

чина R совпадает с нашим числом i. То обстоятельство, что в знаменатель выражения (5) входят два различных множителя, позволяет не только разложить на простые дроби (5а), но и обусловливает целочисленный характер суммы значений энергии, отвечающих заданным значениям m и k.

Нам не удалось найти удовлетворительную модельную интерпретацию выведенных нами закономерностей и, в частности, формального правила, о котором говорилось в этом параграфе. Во введении мы упоминали о том, что такая интерпретация вряд ли возможна на основе известных в настоящее время принципов квантовой теории. Неприменимость теоремы Лармора свидетельствует о том, что связь между механическим и магнитным моментами атома не столь проста, как того требует классическая теория, чтобы следовало отказываться от закона Био — Савара или модифицировать механическое понятие момента импульса. В то же время появление полуцелых значений m и j свидетельствует о полной несостоятельности квантовой теории многократно периодических систем.

О ТЕПЛОВОМ РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ИЗЛУЧЕНИЕМ И СВОБОДНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ*

§ 1. Г. А. Лоренц и Фоккер [1] исследовали тепловое равновесие между излучением и свободными электронами на основе классической электродинамики. Они показали, что в присутствии электрона в полости с излучением не только нельзя получить спектральное распределение Планка для энергии излучения, но также и при искусственном его поддержании средняя кинетическая энергия поступательного движения электрона не будет равна величине $^3/_2\ kT$, требуемой статистической теорией теплоты [2]. Отсюда можно сделать важный вывод, что классическая теория оказывается неприменимой также при описании взаимодействия излучения и свободных электронов, хотя в случае свободных электронов, в противоположность случаю атомов или осцилляторов Планка, в отсутствие поля излучения, пока еще не возникает необходимости применять квантовую теорию к движению рассматриваемой системы. Но теперь возникает проблема: найти квантовотеоретический механизм взаимодействия излучения и свободных электронов, удовлетворяющий термодинамическому условию равновесия электронов, имеющих распределение Максвелла по скоростям, и поля излучения, обладающего распределением Планка.

Как известно, такой очень общий квантовотеоретический механизм взаимодействия между излучением и материальными системами, например атомами, был указан Эйнштейном [3]. При этом предполагается, что обмен энергией в элементарных процессах определяется правилом Бора для частоты.

$$h\nu = E, \tag{1}$$

где E — испущенная (поглощенная) в элементарном процессе энергия и ν — частота испущенного (поглощенного) кванта. Затем различаются про-

---

* *Über das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen.*— Z. Phys., 1923, 18, 272—286.

[1] *H. A. Lorentz.* Bericht über den Solvay-Kongress in Brüssel 1911; *A. D. Fokker.* Dissert. Leiden, 1913; Arch. Nederl. (3a), 1918, 4, 379.

[2] Средняя энергия поступательного движения электрона в этом случае, по Фоккеру, оказывается равной

$$\frac{3}{2}kT\ \frac{\sum\limits_1^\infty \frac{1}{n^4} - \sum\limits_1^\infty \frac{1}{n^5}}{\sum\limits_1^\infty \frac{1}{n^4}} = \frac{3}{2}kT \cdot 0{,}0412.$$

[3] *A. Einstein.* Phys. Z., 1917, 18, 121. (Русск. перев.: *А. Эйнштейн.* Собрание научных трудов, т. 3. М., «Наука», 1966, стр. 393.— *Ред.*).

цессы спонтанного излучения и процессы вынужденного положительного и отрицательного излучения, связанные соответственно с поглощением и испусканием энергии излучения материальной системой. Число актов излучения в секунду (частость) A для системы, находящейся в соответствующем состоянии, есть внутреннее свойство этой системы, тогда как частость процессов вынужденного излучения $B\rho_\nu$ пропорциональна плотности излучения ρ_ν для соответствующей частоты [4]. Тогда коэффициенты A и B должны удовлетворять соотношению

$$\frac{A}{B} = \alpha\nu^3, \tag{2}$$

где α — универсальная постоянная:

$$\alpha = \frac{8\pi h}{c^3}. \tag{3}$$

Тогда в поле излучения Планка

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{4}$$

при максвелловском распределении различных состояний материальной системы будет существовать равновесие между внутренней энергией материальной системы и энергией излучения. Далее Эйнштейн показал, что и поступательная энергия всей системы в целом будет находиться в равновесии при условии, что при каждом элементарном процессе одновременно с энергией E системе передается в «случайном» направлении импульс Г:

$$|\Gamma| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}. \tag{I}$$

Если отсюда, быть может, и нельзя сделать окончательных выводов о природе излучения [5], применяя понятия классической электродинамики к электромагнитному полю, соответствующему отдельному элементарному процессу, то, тем не менее, учитывая необходимость теплового равновесия между поступательной энергией и энергией излучения, предположение о существовании отдачи (I) едва ли можно подвергать сомнению.

---

[4] При этом статистические веса начального и конечного состояний процесса предполагаются одинаковыми. В противоположном случае вероятности положительного и отрицательного вынужденного излучения не одинаковы, а относятся друг к другу как упомянутые веса. Тогда в уравнении (2) вместо B надо подставить коэффициент вероятности отрицательных процессов вынужденного излучения. Далее следует заметить, что для обсуждаемых в тексте соображений Эйнштейна допущение о существовании *дискретных* стационарных состояний материальной системы не является обязательным. Они справедливы также и для таких систем, которые мы встречаем в случае непрерывных спектров, например для свободного электрона, пролетающего мимо ядра. Ср. по этому поводу *H. A. Kramers.* Philos. Mag., 1923, 46, 836.

[5] *N. Bohr.* Z. Phys., 1923, 13, 117, 157, 164. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 1. М., «Наука», 1970, стр. 482.— *Ред.*).

Несмотря на общность соображений Эйнштейна, рассматриваемый нами случай равновесия между излучением и свободными электронами выходит за пределы их применимости. Действительно, существенная предпосылка этих соображений заключается в том, что *силы взаимодействия частиц (электронов, ядер) материальной системы должны быть велики по сравнению с силами внешнего поля излучения* [6]. Наш же случай отличается тем, что первые силы исчезают и остаются только вторые. Вследствие этого спонтанные переходы (в отсутствие поля излучения) здесь не происходят вообще, и мы должны рассматривать только поступательную энергию электронов, так как аналог внутренней энергии материальной системы в этом случае отсутствует. В частности, и по этой причине рассматриваемый здесь случай, на наш взгляд, представляет особый интерес.

Ниже мы будем исходить из тех предположений об элементарном процессе, которые были выдвинуты Комптоном [7] и Дебаем [8] под влиянием экспериментов первого из этих авторов; однако мы не будем здесь подробно обсуждать эти предположения. Они являются естественным обобщением предположений (1) и (I) и состоят в следующем. Если квант излучения

$$E = h\nu \tag{1}$$

с импульсом

$$|\Gamma| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \tag{I}$$

попадает на электрон с импульсом

$$\mathfrak{G} = \frac{m_0\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{5}$$

и кинетической энергией [9]

$$U = m_0c^2\sqrt{1+\frac{|\mathfrak{G}|^2}{m_0^2c^2}} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{6}$$

то *квант $h\nu$ может превращаться в квант $h\nu_1$ с другой частотой*, причем величина его импульса по-прежнему определяется формулой $E_1/c = h\nu_1/c$, а направление может быть любым. Тогда будет происходить и изменение скорости электрона, определяемое законами сохранения импульса и энергии. Должны выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} \mathfrak{G} + \Gamma &= \mathfrak{G}_1 + \Gamma_1. \\ E + U &= E_1 + U_1, \end{aligned} \tag{II}$$

где $\mathfrak{G}$, Γ и $\mathfrak{G}_1$, Γ_1 — векторы, индексом 1 обозначены значения соответ-

---

[6] Ср. *N. Bohr.* Ibid., S. 142.

[7] *A. H. Compton.* Bull. Nat. Res. Council, 1922, N 20, 10; Phys. Rev., 1923, **21**, 483.

[8] *P. Debye.* Phys. Z., 1923, **24**, 161.

[9] При этом $\mathfrak{v}$ — скорость электрона, $\beta = |\mathfrak{v}|/c$, m_0 — масса покоя, а энергия покоящегося электрона равна m_0c^2.

ствующих величин после процесса, а U_1 и E_1 связаны с $|\mathfrak{G}_1|$ и $|\Gamma_1|$ теми же формулами (5) и (6), как U и E с $|\mathfrak{G}|$ и $|\Gamma|$. Соотношения (I), (II) и (6) инвариантны относительно преобразований Лоренца.

В практически важном случае, когда электрон в начале процесса покоится, из этих соотношений следует, что частота ν_1 всегда меньше или в лучшем случае равна ν, а с другой стороны, всегда больше, чем $\frac{\nu}{1 + 2\,(h\nu/mc^2)}$. При этом величина ν является однозначной функцией угла Θ между вторичным и первичным излучением. Таким образом, при частотах ν, достаточно малых по сравнению с частотой m_0c^2/h, для первоначально покоившегося электрона частоты ν_1 и ν практически совпадают.

В рассмотренном случае, когда монохроматическая волна с частотой ν падает на покоящийся электрон, частота элементарного процесса, при котором угол Θ лежит в интервале между Θ и $\Theta + d\Theta$, пропорциональна соответствующему элементу телесного угла $d\Omega = 2\pi \sin\Theta\, d\Theta$ и интенсивности падающей волны. Коэффициент пропорциональности зависит от двух переменных — ν и Θ, и мы знаем прежде всего, что этот коэффициент (умноженный на $h\nu$) в области длинных волн должен давать выражение Томсона для рассеянной энергии, как известно, пропорциональное $(1 + \cos^2\Theta)/2$ и не зависящее от ν. Для этого коэффициента Комптон и Дебай предложили различные выражения, часть из которых мы рассмотрим ниже. Однако для наших целей можно оставить этот коэффициент неопределенным, так как мы увидим, что условие термодинамического равновесия в нашем случае не накладывает на этот коэффициент никаких ограничений. Для нас существенно только предположение о том, что частота осуществления процесса пропорциональна интенсивности падающей волны в случае, когда падающее излучение является монохроматическим.

Определив частоту осуществления процесса в случае первоначально покоившегося электрона, мы тем самым получаем с помощью принципа относительности и частоту процесса в общем случае первоначально произвольно двигавшегося электрона; в § 2 сначала рассмотрим следствия из принципа относительности для функций частоты процесса в общем случае. При этом для изменения значений этих функций получаются особенно простые соотношения, если мы поменяем местами значения независимых переменных до и после элементарного процесса. Опираясь на эти соотношения, в § 3 рассмотрим условие термодинамического равновесия, которое требует, чтобы каждый элементарный процесс происходил столь же часто, как и обратный ему процесс (возникающий из первого при обращении времени). Мы покажем, что вместо формулы Планка сначала получается закон излучения Вина, если сделать также и для немонохроматического падающего излучения простое предположение, что частота осуществления элементарных процессов $h\nu \to h\nu_1$ пропорциональна спектральной плотности излучения ρ_ν. Однако далее будет показано, что закон излучения Планка получается, если мы постулируем простое взаимодействие волн различной частоты.

§ 2[10]. Свойства импульса и энергии ($\mathfrak{G}$, U), (Γ, E) по отношению к преобразованиям Лоренца выражаются следующими формулами [11]:

$$\Gamma_x' = \frac{\Gamma_x - \frac{v}{c^2}E}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \Gamma_y' = \Gamma_y, \quad \Gamma_z' = \Gamma_z, \quad E' = \frac{E - v\Gamma_x}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{7}$$

$$\mathfrak{G}_x' = \frac{\mathfrak{G}_x - \frac{v}{c^2}U}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \mathfrak{G}_y' = \mathfrak{G}_y, \quad \mathfrak{G}_z' = \mathfrak{G}_z, \quad U' = \frac{U - v\mathfrak{G}_x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{8}$$

Мы уже упоминали, что при этом E и Γ, а также U и $\mathfrak{G}$ связаны инвариантными соотношениями (I) и (6), которые можно записать в виде:

$$\frac{E'^2}{c^2} - |\Gamma'|^2 = \frac{E^2}{c^2} - |\Gamma|^2 = 0, \tag{9}$$

$$\frac{U'^2}{c^2} - |\mathfrak{G}'|^2 = \frac{U^2}{c^2} - |\mathfrak{G}|^2 = m_0^2c^2. \tag{10}$$

Из этих соотношений прежде всего следует, что каждому элементарному процессу соответствует нормальная система координат, в которой импульсы излучения и электрона равны по величине и противоположны по направлению. В соответствии с соотношениями (II) элементарный процесс не изменяет суммарного импульса. Таким образом, обозначая величины в этой системе отсчета индексом 0, мы можем написать

$$\mathfrak{G}_0 + \Gamma_0 = \mathfrak{G}_0^1 + \Gamma_0^1 = 0. \tag{11}$$

Чтобы убедиться в этом, заметим, что в соответствии с формулами (9) и (10)

$$|\mathfrak{G} + \Gamma| \leqslant |\mathfrak{G}| + |\Gamma| < \frac{E+U}{c}.$$

Таким образом, чтобы получить равенство (11), нужно только расположить ось x при преобразовании по направлению $\mathfrak{G} + \Gamma$ и положить в формулах (7) и (8) $\frac{v}{c} = \frac{c\,|\mathfrak{G} + \Gamma|}{E+U}$. Рассмотрим теперь элементарный процесс в этой нормальной системе координат. Прежде всего частота излучения ν здесь уже определена в соответствии с формулами (5), (6) и (11) значением скорости электрона $v_0 = c\beta_0$ по формуле

$$h\nu_0 = c\,|\mathfrak{G}_0| = m_0c^2\frac{\beta_0}{\sqrt{1-\beta_0^2}}. \tag{12}$$

---

[10] Рассуждения в этом параграфе можно значительно упростить с помощью четырехмерного векторного исчисления. Однако в тексте мы не делаем этого, чтобы дать возможность понимать его и тем читателям, которые не знакомы с этим исчислением.

[11] Ср., например, статью о теории относительности в «Mathematische Enzyklopädie», Bd. V, 19, S. 641, 674.

Обозначая через W_0 величину, в соответствии с формулами (II) не изменяющуюся при элементарном процессе

$$E_0 + U_0 = E_0^1 + U_0^1 = W_0, \tag{13}$$

мы однозначно определяем β_0 через W_0:

$$m_0c^2 \frac{1+\beta_0}{\sqrt{1-\beta_0^2}} = W_0, \qquad \beta_0 = \frac{(W_0/m_0c^2)^2 - 1}{(W_0/m_0c^2)^2 + 1}\,. \tag{14}$$

Отсюда далее следует: в нормальной системе координат как частота излучения, так и абсолютное значение скорости электрона при элементарном процессе не изменяются:

$$v_0^1 = v_0, \qquad \nu_0^1 = \nu_0. \tag{15}$$

Следовательно, обмена энергией между излучением и электроном здесь не происходит. Элементарный процесс состоит только в том, что противоположно направленные скорости электрона и излучения всегда изменяют ориентацию в пространстве. В этом смысле введенная здесь на основании предположений Комптона и Дебая нормальная система координат играет такую же роль, какую в классической теории играет система координат, в которой электрон покоится [12].

Далее следует, что вызванный элементарным процессом переход $\mathfrak{S}$, U, Γ, E в $\mathfrak{S}_1$, U_1, Γ_1, E_1 всегда может быть достигнут также с помощью преобразования Лоренца. Ведь в нормальной системе координат для этого достаточно произвести пространственный поворот системы координат, а последовательное выполнение преобразования Лоренца для такого пространственного поворота и второго преобразования Лоренца эквивалентно одному преобразованию Лоренца.

Если мы зададим теперь вопрос о независимых переменных, определяющих элементарный процесс, то увидим, что указания значений величин $\mathfrak{S}$, Γ еще недостаточно. Но если мы укажем, кроме того, измеренное в нормальной системе координат направление скорости электрона после процесса относительно его скорости до процесса, характеризуемое двумя пространственными полярными углами Θ_0, φ_0, то, очевидно, $\mathfrak{S}_1$ и Γ_0 [а в соответствии с формулами (9), (10) также E_1, U_1] будут определены однозначно, так как выше было показано, что значения величин $\mathfrak{S}_0$ и Γ_0 вычисляются из $\mathfrak{S}$ и Γ, величин $\mathfrak{S}_1$ и Γ_1 — из $\mathfrak{S}_0^1$ и Γ_0^1, а $\mathfrak{S}_0^1$, Γ_0^1 при заданных θ_0, φ_0 — из $\mathfrak{S}_0$, Γ_0. В дальнейшем мы всегда будем применять $\mathfrak{S}$, Γ, θ_0, φ_0 в качестве *независимых переменных, определяющих элементарный процесс.*

При этом мы часто будем рассматривать такие элементарные процессы, для которых эти величины заданы внутри элемента фазового объема

[12] Аналогичный результат уже был получен Комптоном (*A. H. Compton.* Phys. Rev., 1923, 21, 483). Аналог этой системы нормальных координат в случае теории Эйнштейна был указан Шредингером (*E. Schrödinger.* Phys. Z., 1922, 23, 301).

$d\mathfrak{S}_x \ldots d\Gamma_z d\theta_0 d\varphi_0$. После процесса эти величины будут находиться в элементе объема $d\mathfrak{S}_x^1 \ldots d\Gamma_z^1 d\theta_0 d\varphi_0$. Рассмотрим теперь отношение «объемов» до и после процесса:

$$d\mathfrak{S}\, d\Gamma\, d\Omega_0 \quad \text{и} \quad d\mathfrak{S}_1\, d\Gamma_1\, d\Omega_0^1,$$

где введены сокращенные обозначения

$$d\mathfrak{S} = d\mathfrak{S}_x d\mathfrak{S}_y d\mathfrak{S}_z, \qquad d\Gamma = d\Gamma_x\, d\Gamma_y d\Gamma_z, \qquad d\Omega_0 = \sin\Theta_0 d\Theta_0 d\varphi_0$$

и аналогичные обозначения для величин с индексом 1. Прежде всего независимо от $\mathfrak{S}$ и Γ, очевидно, имеем

$$d\Omega_0 = d\Omega_0^1, \tag{16}$$

так что значения θ_0, φ_0 можно считать фиксированными. Далее, из формул (7) и (8) с учетом (9) и (10) после простых вычислений следует, что для каждого преобразования Лоренца выполняются соотношения

$$\frac{d\mathfrak{S}^1}{U'} = \frac{d\mathfrak{S}}{U} = \frac{d\Gamma'}{E'} = \frac{d\Gamma}{E}. \tag{17}$$

Учитывая еще, что в соответствии со сказанным выше переход от $(\mathfrak{S}, \Gamma)$ к $(\mathfrak{S}_1, \Gamma_1)$ также может быть совершен преобразованием Лоренца, мы, наконец, получаем

$$\frac{d\mathfrak{S}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0^1}{U_1 E_1} = \frac{d\mathfrak{S}\, d\Gamma\, d\Omega_0}{UE}. \tag{18}$$

Для среднего числа рассматриваемых здесь процессов, происходящих в секунду на один электрон в рассматриваемой области скоростей, вообще имеем

$$dN = F d\Gamma\, d\Omega_0, \tag{19}$$

где частотная функция F в общем случае зависит от $\mathfrak{S}$, U, Γ, E, $\mathfrak{S}_1$, U_1, Γ_1, E_1 и от величин, описывающих внешнее поле излучения [13]. Так как число некоторых элементарных процессов за время T должно быть, очевидно, инвариантным относительно преобразования Лоренца, то dN преобразуется обратно преобразованию времени T. Но время, как известно, преобразуется как $1/\sqrt{1-\beta^2}$, т. е. как U, в соответствии с формулой (6). Таким образом, выражение (19) преобразуется как $1/U$, и из формул (17) мы получаем

$$F' d\mathfrak{S}'\, d\Gamma'\, d\Omega_0 = F d\mathfrak{S}\, d\Gamma\, d\Omega_0. \tag{20}$$

В соответствии с формулами (17) это выражение эквивалентно следующему:

$$F = \frac{\Phi}{UE}. \tag{21}$$

[13] В соответствии с формулой (I) зависимость от ν и ν_1 здесь включена автоматически.

Здесь Ф — величина, инвариантная относительно преобразования Лоренца.

Дальнейшие заключения о частотной функции F можно получать, только делая особые предположения о зависимости F от внешнего поля излучения, о чем мы будем говорить в следующем параграфе. Здесь же введем еще такие инвариантные функции Ф и установим их свойства, которые зависят только $\mathfrak{G}$, U, Г, E и $\mathfrak{G}_1$, U_1, Γ_1, E_1 и совершенно не зависят от величин, описывающих внешнее поле излучения.

Как легко проверить с помощью формул (7) и (8), этому условию инвариантности удовлетворяют прежде всего функции вида:

$$J_1 = \frac{EU}{c^2} - (\mathfrak{G}\Gamma) = \frac{E_1U_1}{c^2} - (\mathfrak{G}_1\Gamma_1), \tag{22}$$

$$J_2 = \frac{E_1U}{c^2} - (\mathfrak{G}_1\Gamma) = \frac{EU_1}{c^2} - (\mathfrak{G}\Gamma_1). \tag{23}$$

Равенство обоих выражений в формулах (22) и (23) доказывается путем вычитания друг из друга возведенных в квадрат уравнений (II) с учетом равенств (9) и (10). В системе нормальных координат инварианты J_1 и J_2 переходят в простые функции ν_0 или ν_0 и Θ_0. С другой стороны, очевидно, что всякая инвариантная относительно преобразований Лоренца функция переменных $\mathfrak{G}$, U, Г, E, $\mathfrak{G}_1$, U_1, Γ_1, E_1 в системе нормальных координат может зависеть только от ν_0 и Θ_0 (но не от φ_0). Отсюда непосредственно следует, что всякий такой инвариант можно представить как функцию J_1 и J_2. Свойство инвариантных относительно преобразований Лоренца функций J_1 и J_2 — оставаться инвариантными также при перестановке значений переменных до и после элементарного процесса — принадлежит также всем другим таким инвариантам. Кроме того, эти функции остаются инвариантными также при переходе к обратному элементарному процессу, возникающему из прямого при обращении времени, когда, кроме уже упомянутой перестановки значений переменных, изменяются еще знаки импульсов. Таким образом, инвариантность относительно преобразований Лоренца автоматически влечет за собой и другие названные выше инвариантные свойства. При этом существенной является предпосылка, что рассматриваемые величины зависят только от указанных выше переменных и не зависят от переменных, описывающих внешнее поле излучения.

§ 3. Теперь мы достаточно подготовлены для того, чтобы приступить к той проблеме, которую мы поставили вначале. Эту проблему мы сформулируем так: требуется найти простой вид частотной функции F в формуле (19), удовлетворяющей условию, что электроны с максвелловским распределением по скоростям находятся в статистическом равновесии в поле излучения Планка. Условие статистического равновесия в общем случае требует, чтобы всякий элементарный процесс происходил в среднем столь же часто, как и обратный ему, возникающий из первого при обращении времени. Если $nd\mathfrak{G}$ означает число электронов в единице объема, имеющих

вектор импульса $\mathfrak{G}$ в указанной ранее области, то условие равновесия гласит

$$F n d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0 = F_1 n_1 d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0, \tag{24}$$

где F_1 — значение функции F после перестановки значений независимых переменных до и после процесса с последующим изменением знака импульсов. Теперь мы будем делать конкретные предположения о зависимости F от поля излучения с тем, чтобы затем исследовать, для какого поля излучения будет выполняться условие (24), если в него подставить в соответствии с распределением Максвелла [14]

$$n : n_1 = e^{-\frac{U}{kT}} : e^{-\frac{U_1}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} : e^{\frac{h\nu_1}{kT}}, \tag{25}$$

причем последнее равенство следует из формул (1) и (II).

Самое очевидное предположение заключается в том, что функция F пропорциональна спектральной плотности излучения ρ_ν:

$$F = A\rho_\nu. \tag{26}$$

Это предположение, как было сказано в § 1, представляется безусловно правильным для падающего излучения, состоящего из простой строго монохроматической волны. Рассмотрим теперь следствия из предположения (26) для произвольного поля излучения. Поскольку ρ_ν, как известно [15], преобразуется при преобразованиях Лоренца аналогично ν^3, из (21) получаем

$$A = \frac{\Psi}{UE^4}, \tag{27}$$

где функция Ψ, инвариантная относительно преобразований Лоренца, в противоположность Φ в (21) уже не зависит от величин, характеризующих поле излучения. Из результатов предыдущих параграфов следует, что первая величина представляет собой функцию J_1 и J_2, определять которую в явном виде для наших целей не требуется [16]. Нам нужно только использовать соотношение, обоснованное в предыдущем параграфе:

$$\Psi = \Psi_1. \tag{28}$$

[14] Это соотношение остается справедливым и при учете релятивистского изменения массы электронов (ср., например, Mathematische Enzyklopädie, S. 700).

[15] Ср., например, *K. Monsengeil*. Berlin Dissert., 1906; Ann. Phys., 1907, **22**, 867, а также статью А. Эйнштейна (прим. 3).

[16] Дебай и Комптон делали различные предположения об этой функции. Простейшее допущение, очень близкое предположениям Комптона, состоит в том, что в нормальной системе координат для рассеяния выполняется классическая формула Томсона. Тогда для рассеяния покоившихся вначале электронов получается такая же угловая зависимость, как у Комптона, но с небольшим различием в абсолютной величине. Общее ослабление падающего излучения получается в $(1 + x)/(1 + 2x)$ раз меньше вычисленного по формуле Томсона значения (независимого от ν), причем $x = h\nu/m_0c^2$. По предположению же Дебая это общее ослабление в противоположность существующим экспериментальным результатам должно совпадать с вычисленным по формуле Томсона.

Отсюда в соответствии с формулами (17) и (18) получаем

$$A\nu^3 d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0 = A_1 \nu_1^3 d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0. \quad (29)$$

Производя деление равенства (24) на это соотношение и подставляя (25) и (26), находим

$$\frac{\rho_\nu}{\nu^3} e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{\rho_{\nu_1}}{\nu_1^3} e^{\frac{h\nu_1}{kT}} = \text{const}$$

или

$$\rho_\nu = \text{const}\, \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (30)$$

Таким образом, мы получили для излучения вместо закона Планка формулу Вина.

Из этого результата ясно, что предположение (26) для частотной функции в общем случае непригодно и что, в частности, в предельном случае, когда величина $h\nu$ мала по сравнению с kT, оно не дает требуемого асимптотического перехода к статистическим результатам классической теории. Поэтому чтобы улучшить сделанное предположение, рассмотрим эти результаты несколько подробнее. Согласно классической теории, в поле неупорядоченного излучения наряду с таким действием излучения на движущийся электрон, которое можно представить в виде суммы действий отдельных пакетов монохроматических волн с различными частотами, существует также еще одно действие, существенное для определения радиационного равновесия. Излучение с частотой в интервале между ν и $\nu + d\nu$ состоит из некоторого количества элементарных волн с беспорядочно изменяющимися фазами и частотами, хотя и очень близкими, но не вполне идентичными. Как показывает вычисление, при этом вследствие колебаний электрона в ритме падающего излучения появляются беспорядочные флуктуации силы, действующей на электрон со стороны излучения, причем эти флуктуации возникают при взаимном наложении ритмов отдельных элементарных волн. В среднем это приводит к поглощению излучения с частотой между ν и $\nu + d\nu$, пропорциональному среднему квадрату флуктуаций импульса электрона и пропорциональному квадрату спектральной плотности излучения, т. е. ρ_ν^2 [17].

Таким образом, мы должны попытаться ввести в квантовотеоретическую частотную функцию F кроме (26) еще добавочный член, отвечающий этим *интерференционным флуктуациям* классической теории. Но полагая этот добавочный член просто пропорциональным ρ_ν^2, как в классической теории, мы не получим закона излучения Планка. Однако покажем, что цель достигается, если положить этот член пропорциональным *произведению*

[17] Ср. по этому поводу: *A. D. Fokker* (прим. 1), далее, *A. Einstein*, *L. Hopf*. Ann. Phys., 1910, 33, 1105 (русск. перев.: *А. Эйнштейн*. Собрание научных трудов, т. 3. М., 1966, стр. 205.— *Ред.*), где на примере осциллятора Планка впервые было вычислено на основе классической теории равновесие между энергией излучения и поступательной энергией материальных систем.

$\rho_\nu \rho_{\nu_1}$ *спектральных плотностей для частот в начале и в конце элементарного процесса.* Другими словами, мы полагаем

$$F = A\rho_\nu + B\rho_\nu \rho_{\nu_1}. \qquad \text{(III)}$$

Это предположение означает, что элементарный процесс $h\nu \rightarrow h\nu_1$ происходит чаще в том случае, когда имеется излучение как с частотой ν, так и с частотой ν_1, чем в том случае, когда имеется только излучение с первой частотой ν. Это утверждение, конечно, должно оставаться справедливым независимо от наличия теплового равновесия. С первого взгляда это требование, возможно, кажется странным, потому что оно предполагает взаимодействие пучков света с различными частотами, при некоторых условиях очень далекими друг от друга. Однако если подумать, то можно прийти к выводу, что в этом требовании содержится отклонение от классической теории совершенно такого же рода, как и исходное предположение о том, что частота рассеянного покоящимся электроном излучения может не совпадать с частотой падающего излучения. К тому же в нормальной системе координат, в которой $\nu = \nu_1$, добавочный член в (II) становится пропорциональным опять ρ_ν^2, как в классической теории.

Переходя к вычислениям на основе формулы (III), мы прежде всего видим, что, поскольку оба ее члена должны удовлетворять соотношению (21), во-первых, выполняются равенства (27), (28) и (29), а во-вторых — отношения $A/B\rho_{\nu_1}$ и $A/B\nu_1^3$ являются инвариантами. Так как последнее отношение уже не зависит от величин, характеризующих поле излучения, то оно должно быть функцией J_1 и J_2. Принимая во внимание соотношение Эйнштейна (2), приравняем его постоянной, определенной по формуле (3):

$$\frac{A}{B} = \alpha\nu_1^3. \qquad \text{(IV)}$$

Тогда условие равновесия (24) получается с помощью вычисления, аналогичного проведенному выше:

$$\left(\frac{\alpha\rho_\nu}{\nu^3} + \frac{\rho_\nu \rho_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3}\right) e^{\frac{h\nu}{kT}} = \left(\frac{\alpha\rho_{\nu_1}}{\nu_1^3} + \frac{\rho_\nu \rho_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3}\right) e^{\frac{h\nu_1}{kT}},$$

и после деления на $\frac{\rho_\nu \rho_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} e^{\frac{h\nu + h\nu_1}{kT}}$ имеем

$$\left(\frac{\alpha\nu_1^3}{\rho_{\nu_1}} + 1\right) e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = \left(\frac{\alpha\nu^3}{\rho_\nu} + 1\right) e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \text{const}.$$

Но это условие в действительности выполняется для закона излучения Планка

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad (4)$$

так как в этом случае

$$\left(\frac{\alpha \nu^3}{\rho_\nu} + 1\right) e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1. \qquad (4a)$$

Главный результат нашего законченного теперь рассмотрения мы видим в том, что и в квантовой теории доказана необходимость предполагать при взаимодействии излучения со свободными электронами взаимное влияние пучков света, и притом также и таких пучков, которые обладают различными частотами. Предположения (III) и (IV), касающиеся частотной функции для элементарных процессов, можно рассматривать как термодинамическое следствие основных гипотез Комптона — Дебая (I) и (II) [18]. Хотя сами эти предположения, быть может, и не удастся строго обосновать термодинамически, едва ли можно придумать для взаимодействия между излучением и свободными электронами другой квантовотеоретический механизм, приводящий так просто и естественно к закону излучения Планка.

Теперь заметим еще, что для излучения, рассеянного другими системами, естественно также сделать предположение, аналогичное допущению Комптона — Дебая. Тем самым мы предполагаем, что уже при рассеянии света атомами, например в дисперсионных явлениях в оптической области, частота сохраняется не строго, а в соответствии с написанными выше формулами, в которых функция рассеяния A остается неопределенной, с тем различием, что масса электрона m_0 заменяется массой всего атома M. Ведь так как при излучении электроны остаются в атоме, то отдачу может испытывать только весь атом в целом. Это обстоятельство приводит далее к тому, что здесь в случае первоначально покоившегося атома различие между ν и ν_1 становится настолько малым, что оно оказывается лежащим в пределах точности определения частоты излучения ν, обусловленных конечной длиной когерентности. Приведенные выше соображения показывают, что в предположении о подобном механизме рассеянное излучение, связанное с дисперсионными явлениями, согласуется с законом излучения Планка, так же как и связанное, по теории Эйнштейна, с собственно квантовыми скачками резонансное излучение, когда испускание света происходит только после конечного времени пребывания атома в возбужденном состоянии.

---

[18] Исключая по формуле (4) величины $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ и $e^{\frac{h\nu_1}{kT}}$ из соотношений (24) и (25), мы легко получаем для F самое общее совместимое с законом излучения Планка и принципом относительности выражение, содержащее плотность излучения только при начальной и конечной, но не при промежуточных частотах ν и ν_1. Это выражение получается, если приведенное в тексте соотношение умножить на такую функцию переменных ρ_λ/ν^3 и ρ_{ν_1}/ν_1^3, которая не изменяет своего значения при перестановке этих переменных. Впрочем, в большинстве случаев, если не всегда, к такому обобщению, аналог которого существует и в теории Эйнштейна, можно не прибегать.

В заключение необходимо указать еще на одно обстоятельство, отчетливо показывающее пределы применимости проведенного выше рассмотрения. При рассмотрении проблемы на основе классической теории движение электронов представляется разложенным на вынужденное колебательное движение под действием поля излучения и на поступательное движение (в случае оптических дисперсионных явлений поступательное движение относится ко всему атому в целом). В нашем квантовотеоретическом рассмотрении мы учитывали только это поступательное движение, определяющее баланс энергии и импульса. Описание квантовотеоретического аналога вынужденного колебательного движения классической теории пока еще сталкивается с большими принципиальными трудностями.

Поступила 9 августа 1923 г.

Копенгаген,
Институт теоретической физики

1925

О ВЛИЯНИИ ЗАВИСИМОСТИ МАССЫ ЭЛЕКТРОНА ОТ СКОРОСТИ НА ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА*

Если предполагать, что электроны K-оболочки дают существенный вклад в результирующий момент импульса и в магнитный момент атомов, то релятивистское изменение массы от скорости должно было бы проявиться в зеемановских спектрах химически гомологичных элементов, в частности в спектрах щелочных металлов, в виде заметной зависимости этих спектров от атомного номера. Но как фактическое отсутствие таких эффектов, так и другие соображения говорят против существенного участия внутренних замкнутых оболочек в форме импульса атомного остатка на сложную структуру оптических спектров и эффекта Зеемана в них.

§ 1. Введение

Влияние требуемой теорией относительности зависимости массы от скорости на эффект Зеемана в спектре водорода (и в водородоподобных искровых спектрах ионов с большим зарядом ядра и одним электроном) было уже вычислено Зоммерфельдом [1], когда он одновременно с Дебаем рассматривал квантование ориентаций атомов во внешнем магнитном поле. Однако для искровых спектров водорода и гелия это влияние оказалось крайне малым.

В соответствии же с обычными представлениями электроны K-оболочки должны играть очень существенную роль в появлении сложной структуры и аномального эффекта Зеемана в оптических спектрах. Так, предполагается, что, например, в щелочных металлах, свойства которых наиболее просты, дублетная структура спектров обусловлена отличным от нуля результирующим моментом импульса двух электронов K-оболочки и различной его ориентацией относительно орбиты внешнего электрона. Далее, отклонение эффекта Зеемана в дуговых спектрах щелочных металлов от простого лоренцева триплета приписывается нарушению теоремы Лармора вследствие магнитомеханической аномалии K-оболочки, заключающейся в том, что отношение магнитного момента к механическому для этой оболочки предполагается вдвое бо́льшим, чем получается по классической теории.

Так как скорости K-электронов при больших зарядах ядра приближаются к скорости света и потому их масса уже заметно отличается от массы покоя (как известно, в рентгеновских спектрах релятивистская поправка в K-терме проявляется непосредственно), то следовало бы ожидать, что

---

* *Über den Einfluss der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt.*— Z. Phys., 1925, **31**, 373—385.

[1] *A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1916, **17**, 491.

для элементов с более высоким атомным номером пренебрегать влиянием релятивистского изменения массы электронов K-оболочки на эффект Зеемана уже нельзя. Действительно, мы покажем ниже, что вычисленные теоретически в соответствии с упомянутыми представлениями эффекты могут быть значительными, намного превышающими точность существующих измерений. Однако сравнение с опытом показывает, что вычисленных таким образом отклонений от обычного эффекта Зеемана в действительности безусловно не существует (§ 3). К вопросу о теоретическом объяснении этого результата мы вернемся в заключении (§ 4). Сначала же мы получим просто и элементарно упомянутый выше результат Зоммерфельда для водородоподобных спектров, причем наш метод будет особенно полезным и для дальнейших приложений (§ 2).

§ 2. Элементарное рассмотрение эффекта Зеемана в водородоподобных спектрах с учетом релятивистского изменения массы

Мы исходим из того, что энергия атома с одним электроном в однородном магнитном поле напряженностью $\mathfrak{R}$ отличается от энергии того же стационарного состояния атома в отсутствие поля на величину

$$E = -(\mathfrak{M}\mathfrak{H}). \tag{1}$$

Вектор $\mathfrak{M}$ означает здесь магнитный момент атома

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2c}\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]}, \tag{2}$$

где $\mathfrak{r}$ — радиус-вектор, проведенный от ядра к электрону, $\mathfrak{v}$ — скорость и e — заряд электрона. Знак минус отвечает отрицательному заряду электрона. Далее, заметим, что мы пренебрегаем движением ядра. Как известно, это изменение энергии атома в поле можно определить с помощью адиабатического принципа, если, по Ланжевену, вычислить работу, совершаемую электрическим полем, возникающим при включении магнитного поля.

При учете релятивистского изменения массы этот известный вывод следует исправить только в том отношении, что площадь поверхности $^1/_2$ $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$ перестает быть постоянной во времени, вследствие чего ее надо усреднять по одному обороту электрона, как указывается чертой сверху в формуле (2). Постоянным остается момент импульса электрона

$$\mathfrak{J} = m[\mathfrak{r}\mathfrak{v}], \tag{3}$$

причем масса m в соответствии с теорией относительности зависит от скорости по формуле (m_0 — масса покоя)

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v^2c^2)}}\ . \tag{4}$$

Переменность первого множителя m в формуле (3) влечет за собой также переменность второго множителя $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$.

Из формул (2) и (3) можно заключить, что *отношение магнитного момента к моменту импульса атома при учете релятивистского изменения массы отличается от своего нормального значения $e/2m_0c$ поправочным множителем* γ. Действительно, имеем

$$\frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{J}|} = \overline{\frac{e}{2mc}} = \gamma \frac{e}{2m_0c}, \qquad (5)$$

где

$$\gamma = \overline{\frac{m_0}{m}} = \overline{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \qquad (6)$$

(Чертой здесь и далее обозначается всегда среднее по времени за один оборот электрона по орбите.)

На тот же самый множитель γ умножаются теперь и значения изменения энергии в поле (расщепления термов), а также периоды ларморовой прецессии. Что касается значений энергии, то мы обратимся к общему положению квантовой теории многократно периодических систем, согласно которому в аксиально-симметричных полях следует квантовать компоненту импульса атома, параллельную полю. Направляя ось z по полю и обозначая через μ квантовое число, связанное с наличием поля, мы можем записать

$$J_z = \mu \frac{h}{2\pi}. \qquad (7)$$

Подставляя это в формулу (1) и учитывая результат (5), получаем

$$E = \mu\gamma h\omega_0, \qquad (8)$$

где введено нормальное значение ларморовой частоты

$$\omega_0 = \frac{eH}{4\pi m_0 c}. \qquad (9)$$

Для определения исправленного значения ω частоты (вековой) прецессии плоскости орбиты электрона вокруг направления поля мы воспользуемся тем, что (усредненный по обороту электрона на орбите) вращательный момент, действующий на атом со стороны внешнего поля, имеет величину

$$\mathfrak{D} = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}]. \qquad (10)$$

Это выражение легко получается с помощью известной формулы для силы Лоренца. С другой стороны, при вращении вектора импульса $\mathfrak{J}$ вокруг направления поля с векторной угловой скоростью $\mathfrak{u}$ (векторное) изменение $\mathfrak{J}$ во времени равно

$$\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = [\mathfrak{u}\mathfrak{J}]. \qquad (11)$$

Учитывая, что вектор $\mathfrak{u}$ параллелен $\mathfrak{N}$, а вектор $\mathfrak{J}$ параллелен $\mathfrak{M}$, и используя уравнение механики

$$\mathfrak{D} = \frac{d\mathfrak{J}}{dt},$$

находим соотношение

$$|\mathfrak{u}| = \frac{|\mathfrak{m}|}{|\mathfrak{J}|} H.$$

Для частоты вращения $\omega = |\mathfrak{u}|/2\pi$ в соответствии с формулами (5) и (9) получается значение

$$\omega = \frac{\overline{eH}}{4\pi mc} = \gamma\omega_0. \tag{12}$$

Совпадение множителей γ в формулах (8) и (12) показывает, что правило квантования (7), как это и должно быть, согласуется с принципом соответствия.

Таким образом, наша задача сводится теперь к вычислению поправочного множителя γ, определяемого формулой (6). Это вычисление легко сделать с помощью теоремы вириала (в форме, учитывающей релятивистское изменение массы). Умножая на $\mathfrak{r}$ уравнения механики

$$\frac{d}{dt}(m\mathfrak{v}) = \mathfrak{K},$$

в которых в нашем случае надо подставить в качестве m релятивистскую массу по формуле (4) и в качестве $\mathfrak{K}$ — действующую на электрон со стороны ядра кулоновскую силу, и учитывая равенство

$$\mathfrak{r}\frac{d}{dt}(m\mathfrak{v}) = \frac{d}{dt}(m\mathfrak{r}\mathfrak{v}) - mv^2,$$

получаем известным способом для среднего по времени значения вириала $(\mathfrak{r}\mathfrak{K})$

$$\overline{-mv^2} = (\overline{\mathfrak{r}\mathfrak{K}}).$$

Но для кулоновских сил величина вириала $(\mathfrak{r}\,\mathfrak{K})$, как известно, равна потенциальной энергии атома E_p, и мы можем написать

$$-\overline{mv^2} = \overline{E_p}. \tag{13}$$

Если бы мы не учитывали релятивистского изменения массы, то левая часть равенства была бы, очевидно, равна удвоенной (отрицательной) кинетической энергии. Однако в механике теории относительности кинетическая энергия, как известно, равна

$$E_k = (m - m_0)c^2.$$

Обозначая полную энергию атома через W и исключая из соотношения (13) потенциальную энергию с помощью закона сохранения энергии

$$E_k + E_p = W,$$

получаем

$$-\overline{mv^2} + \overline{E}_k = W$$

или

$$\overline{m(c^2 - v^2)} = W + m_0 c^2.$$

По формуле (4) левая часть, очевидно, равна $m_0c^2 \sqrt{1 - v^2/c^2}$, так что мы можем определить теперь значение $\sqrt{1 - v^2/c^2}$ в (6). В согласии с результатом Зоммерфельда [2] имеем

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 1 + \frac{W}{m_0c^2}. \tag{14}$$

Как известно[3], энергию атома W с одним электроном при учете релятивистской поправки можно выразить в замкнутом виде через главное квантовое число n и квантовое число импульса k для рассматриваемого квантового состояния. Для величины $1 + (W/m_0c^2)$ в формуле (14) справедливо соотношение

$$\gamma = 1 + \frac{W}{m_0c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-1/2}. \tag{15}$$

Здесь Z — заряд ядра и $\alpha = 2\pi e^2/hc$ — постоянная тонкой структуры. Для случая $n = k = 1$, представляющего для нас особый интерес, из (15) получается более простое выражение

$$\sqrt{\gamma = 1 - \alpha^2 Z^2}. \tag{15а}$$

Если $\alpha^2 Z^2 \ll 1$, то, пренебрегая более высокими степенями $\alpha^2 Z^2$, мы можем написать (для произвольных значений n и k)

$$\gamma = 1 - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} + \ldots \tag{15б}$$

Для спектра водорода ($Z = 1$) и искрового спектра гелия ($Z = 2$) релятивистский поправочный множитель почти не отличается от единицы и не оказывает никакого наблюдаемого влияния на эффект Зеемана в этих спектрах. Однако для ядер с большими Z это уже не так.

Прежде чем обсуждать влияние поправочного множителя γ на эффект Зеемана в спектрах элементов с более высоким атомным номером, вычислим значение γ для двух электронов K-оболочки, для которых, как вытекает из величины рентгеновских термов и из релятивистских поправок к ним, следует положить $n = k = 1$. При этом взаимодействие между двумя электронами мы будем учитывать, как обычно, с помощью поправки на экранирование [4]. Экранировочный множитель, точное значение которо-

[2] См. прим. 1.

[3] Ср., например, *A. Sommerfeld*. Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., 1924, 6 Kap., S. 417, Gl. (27).

[4] Отклонение изменения энергии атома во внешнем магнитном поле от своего нормального значения вызывает также магнитное взаимодействие между электронами. Однако простые рассуждения показывают, что это отклонение добавляет к поправочному множителю величину порядка $\alpha^2 Z$ (а не $\alpha^2 Z^2$) и потому может быть включено в экранировочный множитель.

го несущественно для наших целей, мы приравняем единице, исходя из данных по рентгеновским спектрам, так что входящее в формулу (15а) эффективное зарядовое число ($Z_{эф}$) ядра будет на единицу меньше атомного номера (Z) элемента. Численные значения γ для K-оболочки получаются по формуле (15а) следующими:

$$\text{Ba } (Z = 56,\ Z_{эф} = 55) \quad \gamma = 0{,}924 = 1-0{,}076,$$
$$\text{Hg } (Z = 80,\ Z_{эф} = 79) \quad \gamma = 0{,}817 = 1-0{,}183,$$
$$\text{Tl } (Z = 81,\ Z_{эф} = 80) \quad \gamma = 0{,}812 = 1-0{,}188.$$

Видно, что отклонение значений γ от нормального значения, равного единице, становится довольно заметным особенно в двух последних случаях. В соответствии с этим мы можем кратко сформулировать наш результат следующим образом. *Вследствие релятивистских поправок даже при полностью классическом вычислении для элементов с высокими атомными номерами отношение магнитного момента к моменту импульса K-оболочки заметно отклоняется от своего нормального значения (и притом оно уменьшается). Так, например, это отклонение составляет для* Ba *около* 7%, *для* Hg *и* Tl *примерно* 18%.

Заметим еще, что этот результат, очевидно, теряет строго определенный физический смысл, когда результирующий момент K-оболочки обращается в нуль. Однако мы вычисляли значения γ именно для K-оболочки, поскольку неоднократно высказывалось предположение, что в замкнутых конфигурациях благородных газов момент K-оболочки отличается от нуля в противоположность моментам электронных групп с более высокими квантовыми числами (L, M- . . . -оболочки). Если же отличный от нуля момент приписывать вообще внутренним замкнутым оболочкам, то этот момент все-таки приходится переносить на K-оболочку, как только мы выдвинем предположение о том, что строение определенной оболочки одинаково для всех элементов; дело в том, что, например, в случае Li только одна эта оболочка и содержится в атомном остатке.

§ 3. Влияние релятивистской поправки на аномальный эффект Зеемана в элементах с высоким атомным номером в предположении участия электронов *K*-оболочки

Согласно механической модели, привлекавшейся до сих пор в качестве временного вспомогательного средства для объяснения сложной структуры спектров и аномального эффекта Зеемана [5], атомный остаток представляется как жесткий волчок с моментом импульса r [6], в силовом поле которого движется внешний электрон. Тогда при заданном моменте им-

---

[5] Ср., например, *W. Pauli.* Z. Phys., 1924, **20**. 371. Там же приведена более ранняя литература.

[6] Здесь и в дальнейшем мы подразумеваем, что все моменты импульса измеряются в единицах $h/2\pi$.

пульса внешнего электрона k (и при заданном главном квантовом числе) энергия взаимодействия электрона с атомным остатком должна зависеть еще от угла между моментами импульса r и k. Это приводит к следствию, что постоянные по величине моменты импульса r и k совершают равномерную прецессию вокруг фиксированного направления результирующего момента импульса j. Тогда различным значениям квантованного момента импульса j при заданных r и k соответствуют различные термы сложной структуры мультиплета.

Такая модель, очевидно, приведет к отличному от нормального лоренцевского триплета расщеплению Зеемана в том случае, если атомный остаток и внешний электрон будут обладать различающимися значениями отношения магнитного момента к моменту импульса. С учетом релятивистской поправки это получается уже в классическом приближении, если электроны K-оболочки вносят заметный вклад в момент атомного остатка. Ведь для внешнего электрона значение γ практически равно единице [при этом в формуле (15) Z следует приравнять зарядовому числу всего атомного остатка] [7], а для K-оболочки значение γ, как мы видели, при высоких атомных номерах заметно отличается от единицы. Поэтому здесь мы должны уже на основе обычных принципов квантовой теории многократно периодических систем получить нарушение теоремы Лармора и аномальное расщепление Зеемана. Само собой разумеется, вычисленное таким образом расщепление Зеемана не имело бы ничего общего с действительностью. Ведь оно отклонялось бы от нормального расщепления тем больше, чем больше атомный номер рассматриваемого элемента, и в случае, например, натрия было бы еще практически незаметным.

Теперь, чтобы получить возможность выделять влияние поправочного множителя γ на эффект Зеемана, мы остановимся подробнее на предположениях, необходимых для объяснения наблюдаемых типов эффекта Зеемана с помощью указанной выше модели. Прежде всего, приходится делать предположение, что (в случае так называемого мультиплета первой степени, которым мы здесь и ограничимся) в противоположность нормальному значению отношения магнитного момента излучающего электрона к моменту импульса величина такого же отношения для атомного остатка вдвое больше, в противоречии с классической электродинамикой. Более точного физического обоснования этого предположения, влекущего за собой различные трудности, обсуждаемые ниже, найти пока не удалось. Обозначая это отношение, измеряемое в единицах $e/2m_0c$, через $\varkappa$ вместо 2 (имея в виду дальнейшие применения), мы можем записать в случае сильных полей энергию атома (отвлекаясь от членов, независимых от напряженности внешнего магнитного поля) в виде

$$E = (\varkappa m_r + m_k)\,\omega_0 h = [(\varkappa - 1)\,m_r + m]\,\omega_0 h. \tag{16}$$

[7] Как показывает простая оценка, значение γ для излучающего электрона не отличается заметно от единицы и в том случае, если орбиты этого электрона проникают в атомный остаток, так как время пребывания в нем мало́ по сравнению с периодом обращения по орбите.

Здесь ω_0 означает по-прежнему определенную формулой (9) частоту Лармора, m_r и m_k — постоянные для случая сильных полей проекции момента импульса атомного остатка и излучающего электрона на направление поля и

$$m = m_r + m_k \tag{17}$$

— постоянная при любых значениях напряженности поля проекция полного момента импульса атома в целом, параллельная полю. Мы не будем подробно рассматривать здесь значения этих квантовых чисел, которые иногда приходится считать полуцелыми. Используя обозначения Зоммерфельда [8], можно написать:

$$|m_r| \leqslant j_s, \quad |m_k| \leqslant j_a, \tag{18}$$

где j_s — значение j s-терма, $j_a = k - 1$ — «значение j для возбуждения».

В случае слабых полей рассматриваемая модель дает не вполне правильные значения энергии, и приходится прибегать еще к некоторому искажению и упрощению классической механики [9]. И все-таки существует теоретически еще непонятное, но простое «правило сумм», согласно которому сумма значений энергии всех квантовых состояний с определенными значениями r, k и m при переходе от сильных полей к слабым является линейной функцией напряженности поля [10]. Изменение энергии в слабых полях выражается формулой

$$E = \mu g \omega_0 h, \tag{19}$$

где фактор расщепления g не зависит от квантового числа μ. На основании названного выше правила сумм из формул (16) и (17) следует, что этот фактор имеет значение

$$g = 1 + (\varkappa - 1)\,\delta, \tag{20}$$

где через δ Зоммерфельд [11] обозначает величину

$$\delta = \frac{j(j+1) + j_s(j_s+1) - j_a(j_a-1)}{2j(j+1)}\,. \tag{21}$$

---

[8] *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien. 4 Aufl., 1924, 8 Kap., S. 587.

[9] По нашему мнению, серьезный недостаток существующих представлений заключается в том, что приходится допускать две модификации классической теории (а именно, кроме только что упомянутой, магнитомеханическую аномалию атомного остатка), логически независимые одна от другой. Правда, Гейзенберг (*W. Heisenberg.* Z. Phys., 1924, 26, 291) предпринял попытку формально единого рассмотрения положения, возникающего при последовательном размещении электронов в атоме и первой из указанных модификаций классической механики. Однако это не устраняет упомянутый недостаток теории, равно как и не приводит к преодолению обсуждаемых в следующем параграфе трудностей, являющихся следствием предположения о заметном вкладе замкнутых групп электронов атома в магнитомеханическую аномалию.

[10] Ср. работу автора в Z. Phys., 1923, 16, 155.

[11] Ср. *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien. 4 Aufl., 1924, S. 622, Gl. (13); там же приведено значение g для $\varkappa = 1$ [формула (22)], соответствующее действительности. Однако легко видеть, что вообще на основании правила сумм значения энергии (16) в сильных полях переходят в значения (20), (21) в слабых полях.

Полагая $\varkappa = 2$, мы получаем для g значения Ланде:

$$\varkappa = 2, \quad g = 1 + \delta, \tag{22}$$

согласующиеся с опытом для большого класса мультиплетов, в частности для спектров щелочных и щелочноземельных металлов.

Если мы будем теперь учитывать найденную в предыдущем параграфе релятивистскую поправку, полагая, что момент K-оболочки не равен нулю, то нам придется, прежде всего для простого случая щелочных металлов, коэффициент $\varkappa$ для атомного остатка в формулах (16) и (20) приравнять просто удвоенному классическому значению 2γ вместо 2, где γ определяется формулой (15а). Если же мы будем понимать магнитную аномалию формально не как удвоение классического значения $\varkappa = 1$, а как прибавление к нему 1, то в этом случае надо полагать $\varkappa = 1 + \gamma$. Таким образом, из формулы (20) имеем:

$$\varkappa = 2\gamma, \qquad g = 1 + (2\gamma - 1)\,\delta, \tag{23а}$$

$$\varkappa = 1 + \gamma, \quad g = 1 + \gamma\delta. \tag{23б}$$

Для щелочноземельных металлов получаются такие же формулы, если сделать дополнительное предположение, что значение $\varkappa$ для атомного остатка должно быть равно значению g для s-терма иона щелочноземельного металла.

Однако значения зеемановского расщепления линий[12], *следующие из формулы* (23а) *или* (23б) *и содержащие систематическую зависимость от атомного номера, не соответствуют опыту*. Только при малых атомных номерах они приводят к тем же типам зеемановского расщепления, что и значения Ланде (22) для g. Так, численные значения γ, приведенные в конце предыдущего параграфа, на основании формулы (23б) привели бы к отклонениям в линиях ртути до 18% от обычно принимаемого расщепления Зеемана, а также в линиях таллия, аналогичных линиям щелочных металлов [когда при применении формул (23) не требуется никаких дополнительных предположений]. Для линий Ba^+, подобных линиям щелочных металлов, отклонения от обычных зеемановских линий по формуле (23б) составило бы около 7%. По формуле (23а) отклонения были бы даже вдвое больше. Однако в действительности наблюдения с точностью до 1% подтверждают значения эффекта Зеемана, вытекающие из формулы Ланде для g-фактора[13].

В соответствии с этим наш результат можно кратко сформулировать следующим образом. *Если мы допускаем, что замкнутые группы электронов, в частности K-оболочка, ответственны за магнитомеханическую аномалию, то необходимо не только предполагать удвоение отношения маг-*

---

[12] Расщепление Зеемана для π-компонент, получаемое из формулы (23а) или (23б), равно просто общепринятому значению, умноженному на $(2\gamma - 1)$ или на γ.

[13] Речь идет здесь большей частью о старых измерениях Рунге, Пашена и Бака. По вопросу о точности измерений я хочу сослаться на любезное сообщение Ланде и Бака, которым я выражаю здесь искреннюю благодарность.

нитного момента к моменту импульса по сравнению с классическим значением [14], *но и. кроме того, вводить компенсацию релятивистской поправки.*

Предположение о такой компенсации при современном состоянии теории логически возможно, однако оно, как и принятое уже допущение об удвоении величины отношения магнитного момента к моменту импульса, выглядит специально придуманным и не очень обоснованным. Поэтому оно представляется совершенно неудовлетворительным. Мы прежде всего выражаем сомнение в правильности предположения о существенном участии конфигураций благородных газов в виде остова, обладающего моментом импульса и аномальным магнетизмом, в сложной структуре. Против этого предположения можно привести и другие аргументы, которые мы кратко обсудим в следующем параграфе.

§ 4. О недостатках обычных представлений о сложной структуре спектров и аномальном эффекте Зеемана и о возможности их изменения

Против предположения о том, что оболочки благородных газов вносят отличный от нуля вклад в магнитную энергию атома во внешнем поле и в результирующий момент импульса в различных стационарных состояниях атома, и тем самым также против упомянутой в предыдущем параграфе механической модели говорят, кроме только что рассмотренного результата об отсутствии в зеемановском расщеплении релятивистских членов, также следующие обстоятельства.

1. Допущение о том, что результирующий момент K-оболочки не равен нулю, а моменты всех расположенных выше оболочек равны нулю, выделяет K-оболочку из других оболочек таким способом, для которого не существует аналога в наблюдаемых свойствах этих электронных конфигураций. Чтобы отразить эти свойства (к которым принадлежит также диамагнетизм благородных газов), наиболее естественно приписывать всем замкнутым оболочкам нулевой момент, как это уже было предложено Зоммерфельдом.

2. Если приписывать атомному остатку иное значение отношения магнитного момента к моменту импульса, чем излучающему электрону, то возникают определенные трудности, поскольку излучающий электрон в конце концов связывается эквивалентно электронам атомного остатка, тогда как он внезапно должен изменять величину этого отношения [15].

3. Недавно Милликен и Боуэн [16], а также Ланде [17] показали, что оптические дублеты щелочных металлов аналогичны релятивистским дублетам

---

[14] Классическое значение равно $\frac{e}{2m_0c}\gamma$, где γ, без учета поправки в Z на экранирование, определяется формулой (15).

[15] *A. Landé.* Naturwissenschaften, 1923, 11, 726; прим. 2 на стр. 375 цитированной выше работы автора в Z. Phys., 1924, 20.

[16] *R. A. Millikan, J. S. Bowen.* Phys. Rev., 1924, 24, 209, 223.

[17] *A. Landé.* Z. Phys., 1924, 24, 88; 25, 46.

в рентгеновских спектрах в смысле систематики серий и подчиняются релятивистским формулам. Поэтому разность энергий термов одного дублета в щелочных металлах едва ли может быть объяснена отклонениями от центральной симметрии сил, действующих на излучающий электрон со стороны атомного остатка, и различными ориентациями плоскости орбиты излучающего электрона относительно атомного остатка. (Поэтому, согласно принципу соответствия, то же самое верно для изменений квантового числа j, аналогичных основной частоте ω в фурье-разложении движения в атоме.)

Последний результат в особенности заставляет нас наряду с обычным представлением о сложной структуре и об аномальном эффекте Зеемана рассмотреть также и следующую точку зрения. *Замкнутые электронные конфигурации не должны вносить никакого вклада в магнитный момент и момент импульса атома. В частности, в щелочных металлах значения момента импульса атомов и изменение энергии атома во внешнем магнитном поле следует рассматривать в основном как результат влияния излучающего электрона, являющегося также носителем магнитомеханической аномалии. Дублетная структура спектров щелочных металлов, а также нарушение теоремы Лармора согласно этой точке зрения объясняются своеобразной, классически не описываемой двузначностью квантовотеоретических свойств излучающего электрона.*

Едва ли следует подчеркивать, что только дальнейшее развитие теории должно показать, в какой мере правильна эта точка зрения и насколько можно ее развить дальше. Этой точке зрения противостоят большие трудности, в особенности в отношении ее естественной связи с принципом соответствия. Конечно, обычное представление содержит много правильного и воспроизводит некоторые черты явлений лучше, чем предлагаемое здесь в порядке опыта. Однако в следующей статье будет показано, что, наоборот, предложенная здесь точка зрения при объяснении других сторон явлений оказывается физически более пригодной. Быть может, окончательное решение рассматриваемых здесь проблем будет лежать на полпути между этими двумя точками зрения.

Гамбург,
Институт теоретической физики

Поступила 2 декабря 1924 г.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ЗАПОЛНЕНИЕМ ГРУПП ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ И СЛОЖНОЙ СТРУКТУРОЙ СПЕКТРОВ *

На основании данных Милликена — Ланде, свидетельствующих о применимости релятивистских формул для описания дублетов в спектрах щелочных металлов, и в развитие результатов, полученных ранее, предлагается точка зрения, согласно которой в этих дублетах и в их аномальном эффекте Зеемана проявляется неописываемая классически двузначность квантовотеоретических свойств излучающего электрона; при этом атомный остаток, имеющий конфигурацию заполненной оболочки атома благородного газа, не участвует в этих явлениях ни своим моментом импульса, ни в качестве носителя магнитомеханической аномалии. Далее предпринимается попытка распространить эту точку зрения, принятую в качестве временной рабочей гипотезы, также и на атомы нещелочных металлов, несмотря на связанные с этим принципиальные трудности. При этом оказывается, что в случае сильного внешнего магнитного поля, когда можно не учитывать взаимодействие между атомным остатком и оптическим (излучающим) электроном, эта точка зрения, в противоположность обычной, позволяет приписывать этим двум подсистемам при подсчете количества их стационарных состояний, значений квантовых чисел и магнитной энергии те и только те свойства, которые имеются у атомного остатка и соответственно у оптических электронов щелочных металлов. Этот результат приводит затем к общей классификации всякого электрона с помощью главного квантового числа n и *двух* дополнительных квантовых чисел k_1 и k_2, к которым при наличии внешнего поля прибавляется еще одно квантовое число m_1. В связи с новой работой Стонера эта классификация ведет к общему квантовотеоретическому правилу заполнения электронных групп в атоме.

§ 1. Постоянство квантовых чисел (принцип построения) в случае сложной структуры и эффект Зеемана

В предыдущей работе [1] было указано, что обычное представление, согласно которому внутренние заполненные оболочки атома, будучи носителями момента импульса атомного остатка и магнитомеханической аномалии, вносят существенный вклад в сложную структуру оптических спектров и в аномальный эффект Зеемана, приводит к ряду серьезных трудностей. Поэтому естественно противопоставить этому представлению другую точку зрения, согласно которой, в частности, дублетная структура спектров щелочных металлов и их аномальный эффект Зеемана объясняются не описываемой классически двузначностью квантовотеоретиче-

---

* *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen in Atom mit der Komplexstruktur der Spektren.*— Z. Phys., 1925, **31**, 765—783.

[1] *W. Pauli.* Z. Phys., 1925, **31**, 373. (Русск. перев. см. предыдущую статью.— *Ред.*). В конце работы была сделана ссылка на данную статью.

ских свойств оптического электрона. К тому же эта точка зрения особенно подкрепляется замеченным Милликеном и Ланде обстоятельством, что оптические дублеты щелочных металлов аналогичны релятивистским дублетам в рентгеновских спектрах и что величина их определяется релятивистской формулой.

Следуя этой точке зрения дальше, мы, так же как Бор и Костер в случае рентгеновских спектров, помимо главного квантового числа n, сопоставим оптическому электрону в стационарных состояниях, соответствующих спектру излучения щелочных металлов, еще два дополнительных квантовых числа k_1 и k_2. Первое (обозначаемое обычно просто k) квантовое число k_1 принимает значения 1, 2, 3, . . . для s-, p-, d- . . . -термов и при разрешенных переходах изменяется на 1; оно определяет величину центрально-силового взаимодействия оптического электрона с атомным остатком. Второе квантовое число k_2 для двух термов дублета (например, p_1 и p_2) равно $k_1 - 1$ и k_1; при переходах оно изменяется на ± 1 или 0 и определяет величину релятивистской поправки (модифицированную, по Ланде, с учетом проникновения излучающего электрона в область атомного остатка). Определяя, вместе с Зоммерфельдом, квантовое число полного момента атома j как максимальное значение принадлежащего рассматриваемому состоянию квантового числа m_1 (обычно обозначаемого просто m) проекции момента на направление внешнего поля, мы должны положить для щелочных металлов $j = k_2 - {}^1/_2$. Число стационарных состояний в магнитном поле при данных k_1 и k_2 равно $2j + 1 = 2k_2$, число таких состояний для обоих дублетных термов при данном k_1 равно $2 \cdot (2k_1 - 1)$.

Переходя теперь к случаю сильных полей (эффект Пашена — Бака), мы можем наряду с k_1 и только что названным квантовым числом m_1 ввести вместо k_2 магнитное квантовое число m_2, прямо указывающее энергию атома в магнитном поле, т. е. компоненту магнитного момента оптического электрона, параллельную полю. Оно имеет значения $m_1 + {}^1/_2$ и $m_1 - {}^1/_2$ соответственно двум термам дублета. Так же как в дублетной структуре спектров щелочных металлов выражается «аномалия релятивистской поправки» (величина которой определяется квантовым числом, отличным от квантового числа, соответствующего энергии центральных сил взаимодействия излучающего электрона с атомным остатком), в отклонениях зеемановского типа от нормального лоренцевского триплета проявляется аналогичная только что упомянутой «магнитомеханическая аномалия» (величина магнитного момента оптического электрона определяется квантовым числом, не совпадающим с квантовым числом момента импульса). Очевидно, появление (эффективных) квантовых чисел, равных половине, и формально обусловленное этим значение $j = 2$ фактора расщепления s-терма щелочных металлов теснейшим образом связаны с кратностью уровня терма, равной двум. Однако мы не будем предпринимать дальнейшего теоретического анализа этой ситуации и следующие рассуждения будем основывать на эффекте Зеемана в щелочных металлах как на опытном факте.

Не обращая пока внимания на противостоящие рассматриваемому представлению трудности, о которых будет сказано позже, попытаемся теперь распространить эту формальную классификацию состояний оптического электрона с помощью четырех квантовых чисел n, k_1, k_2, m_1 также и на атомы более сложные, чем атомы щелочных металлов. *Оказывается, что на основе этой классификации в противоположность обычному представлению можно полностью сохранить постоянство квантовых чисел (принцип построения) также и для сложной структуры спектров и для аномального эффекта Зеемана.* Этот принцип, сформулированный Н. Бором, утверждает, что при добавлении еще одного электрона к атому (возможно, в целом заряженному) квантовые числа уже связанных электронов сохраняют те же значения, которые они имеют в соответствующем стационарном состоянии свободного атомного остатка.

Рассмотрим сначала щелочноземельные металлы. Их спектр состоит из синглетной и триплетной систем. При этом квантовым состояниям с определенным значением квантового числа k_1 оптического электрона соответствует для первой системы всего $1\cdot(2k_1 - 1)$, для второй — $3\cdot(2k_1 - 1)$ стационарных состояний во внешнем магнитном поле. До сих пор это интерпретировали таким образом, что в сильных полях оптическому электрону в обоих случаях соответствует $2k_1 - 1$ состояний, в то время как атомный остаток может иметь в первом случае одно, а во втором — три состояния. Число этих состояний, очевидно, не равно 2 — числу состояний свободного атомного остатка (s-терм атома, подобного атому щелочного металла) в поле. Бор назвал эту ситуацию «принуждением», не похожим на действие внешних силовых полей [2]. Однако мы можем все $4\cdot(2k_1 - 1)$ состояний атома интерпретировать таким образом, что атомный остаток по-прежнему имеет в поле два состояния, а оптический электрон — $2\cdot(2k_1 - 1)$ состояний, как и для щелочных металлов.

Вообще, согласно сформулированному Гейзенбергом и Ланде [3] правилу расщепления, из стационарного состояния атомного остатка, которое в поле имеет N состояний, при добавлении еще одного электрона возникают две системы термов; этим системам при определенном значении квантового числа добавленного электрона k_1 отвечает всего $(N + 1)(2k_1 - 1)$ и соответственно $(N - 1)(2k_1 - 1)$ состояний. В соответствии с нашей интерпретацией эти $2N(2k_1 - 1)$ состояний всего атома в сильных полях образуются из N состояний атомного остатка и из $2\cdot(2k_1 - 1)$ состояний оптического электрона. В соответствии с этим в предлагаемой здесь квантовотеоретической классификации многообразие термов, требуемое пра-

---

[2] *N. Bohr.* Z. Phys., 1923, **71**, 228, в особенности стр. 276.

[3] *W. Heisenberg, A. Landé.* Z. Phys., 1924, **25**, 279. Мы не касаемся здесь вопроса о границах применимости этого правила и, в частности, о теоретическом истолковании так называемых вычеркнутых термов, при интерпретации которых в духе правила расщепления приходится высказывать предположение о возможном различии свободного и связанного состояний атомного остатка. При этом оказывается существенно необходимым правило комбинирования, не совпадающее с обычным и справедливое только для этих термов.

вилом расщепления, оказывается просто следствием принципа построения. Далее, согласно предлагаемому здесь представлению, постулированное Бором «принуждение» заключается не в нарушении постоянства квантовых чисел при связывании серии электронов с атомным остатком, а только в своеобразной двузначности квантовотеоретических свойств отдельных электронов в стационарных состояниях атома.

Однако, согласно этому представлению, мы можем, применяя принцип построения, вычислить не только число стационарных состояний, но и *значения энергии в случае сильных полей* (т. е. части энергии, пропорциональные полю), *если сложим энергии свободного атомного остатка и оптического электрона*, причем для последнего энергия берется из спектров щелочных металлов. Действительно, в этом случае как составляющая полного момента импульса атома $\overline{m}$, параллельная полю (и измеренная в единицах $h/2\pi$), так и составляющая магнитного момента атома $\overline{m}_2$ для того же направления (измеренная в магнетонах Бора) равны сумме квантовых чисел отдельных электронов m_1 или m_2:

$$\overline{m}_1 = \sum m_1, \qquad \overline{m}_2 = \sum m_2. \tag{1}$$

В этих суммах складываемые квантовые числа пробегают независимо друг от друга все значения, принадлежащие квантовым числам k_1 и k_2 этих электронов в рассматриваемом стационарном состоянии атома. (При этом $\overline{m}_2 = oh$, где o — частота Лармора, представляет собой часть энергии атома, пропорциональную напряженности поля.)

Рассмотрим в качестве примера оба s-терма (синглетный и триплетный) щелочноземельных металлов. Сначала достаточно рассмотреть только два валентных электрона, поскольку остальные электроны не вносят вклада в суммы формул (1). В этом случае для каждого из двух валентных электронов, в соответствии с нашим общим утверждением, для s-терма щелочных металлов следут взять (независимо от второго электрона) значения $m_1 = -{}^1/_2$, $m_2 = -1$ и $m_1 = {}^1/_2$, $m_2 = 1$. Тогда согласно (1) мы получаем для квантовых чисел $\overline{m}_1$ или $\overline{m}_2$ всего атома следующие значения:

$$\begin{aligned} \overline{m}_1 &= -{}^1/_2 - {}^1/_2, \quad -{}^1/_2 + {}^1/_2, \quad {}^1/_2 - {}^1/_2, \quad {}^1/_2 + {}^1/_2, \\ \overline{m}_2 &= -1-1, \quad -1+1, \quad 1-1, \quad 1+1, \end{aligned}$$

или

$\overline{m}_1$	-1	0	1
$\overline{m}_2$	-2	$0,0$	2

(В слабых полях эти числа соответствуют термам с $j = 0$ и $j = 1$.)[4] Чтобы получить p-, d- . . . -термы щелочноземельных металлов, следует при

[4] Видно, что двум случаям: $m_1 = -{}^1/_2$ для первого, $m_1 = {}^1/_2$ для второго электрона, с одной стороны, и $m_1 = {}^1/_2$ для первого, $m_1 = -{}^1/_2$ для второго электрона — с другой, здесь необходимо сопоставлять два разных терма (по отношению к независимым от напряженности поля частям энергии). На первый взгляд это — следствие несовершенства излагаемой здесь классификации. Однако позднее мы покажем, что при эквивалентности внутреннего и внешнего валентных электронов оба эти терма в действительности тождественны.

постоянном вкладе первого валентного электрона (s-терм) соответствующим образом подставлять в формулы (1) для второго электрона значения m_1 и m_2 для p-, d- . . . -термов щелочных металлов.

Вообще из правила (1) в точности следует указанный недавно Ланде [5] способ вычисления значений энергии в сильных полях, причем Ланде показал, что этот способ дает правильные результаты и в более сложных случаях. Так, по Ланде, этот способ дает зеемановские термы в спектре неона (прежде всего в случае сильных полей), если предположить [6], что в атомном остатке один из внешних электронов находится в p-состоянии (вместо s-состояния, как было выше), а оптический электрон опять пробегает s-, p-, d-, f- . . . -состояния.

Этот результат показывает, что *каждый электрон в атоме в общем случае можно характеризовать, кроме главного квантового числа n, еще двумя дополнительными квантовыми числами k_1 и k_2*, даже при наличии нескольких эквивалентных электронов или в заполненных электронных оболочках. Далее (а также в только что названных случаях) представим себе *настолько сильное магнитное поле, чтобы каждому электрону, независимо от остальных электронов, можно было сопоставить наряду с квантовыми числами n и k_1 еще два квантовых числа m_1 и m_2* (причем последнее определяет вклад этого электрона в магнитную энергию атома). Связь между k_2 и m_2 при заданных k_1 и m_1 следует брать при этом из спектров щелочных металлов.

Прежде чем перейти к применению этой квантовотеоретической классификации электронов в атоме к проблеме заполнения электронных оболочек, мы обсудим подробнее те трудности и ограничения, которые противостоят предлагаемому здесь представлению о сложной структуре и аномальном эффекте Зеемана.

Во-первых, с помощью этого представления не удается объяснить во многих отношениях самостоятельное, обособленное существование разных систем термов (например, синглетной и триплетной систем термов щелочноземельных металлов), проявляющееся также в положении термов этих систем и в правиле интервалов Ланде. Разумеется, различия в энергии триплетного уровня щелочноземельных металлов нельзя объяснять двумя разными причинами: как аномальной релятивистской поправкой для оптического электрона, так и зависимостью энергии взаимодействия его с атомным остатком от ориентации этих двух систем.

Однако еще более серьезная и принципиальная трудность возникает при соединении предлагаемого представления с принципом соответствия, необходимым для объяснения как правил выбора квантовых чисел (k_1; j, m), так и поляризации зеемановских компонент. Хотя этот принцип и не требует, чтобы каждому электрону в определенном стационарном состоянии сопоставлялась однозначно определенная в смысле обычной кинема-

---

[5] *A. Landé*. Ann. Phys., 1925, **76**, 273, в особенности § 2.

[6] Произведенная при этом замена оболочки из семи электронов (атомного остатка неона) одним электроном будет теоретически обоснована в последующих параграфах.

тики траектория, из него тем не менее следует, что совокупности стационарных состояний должно соответствовать семейство (класс) траекторий с определенным типом их свойств периодичности. Так, в нашем случае упомянутые правила выбора и поляризации требуют, согласно принципу соответствия, чтобы на движение по центральной траектории накладывалась прецессия плоскости орбиты вокруг выделенной оси атома, а в слабых внешних магнитных полях к этому добавлялась еще прецессия вокруг оси, проходящей через ядро по направлению поля. Принятое до настоящего времени динамическое объяснение этого типа движения оптического электрона, основанное на предположении об отклонениях сил взаимодействия между атомным остатком и этим электроном от центральной симметрии, по-видимому, противоречит возможности описания релятивистскими формулами дублетов щелочных металлов (а значит, и не дает правильного значения частоты прецессии). Аналогичное утверждение справедливо также для движения в сильных полях.

Таким образом, здесь возникает трудная проблема: *какую физическую интерпретацию, независимую от принятого до сих пор, но едва ли приемлемого динамического истолкования, можно дать появлению требуемого принципом соответствия типа движения оптического электрона.* С этой проблемой, по-видимому, теснейшим образом связан также вопрос о величине термов Зеемана (в частности, в спектрах щелочных металлов).

До тех пор пока эта проблема не будет решена, предлагаемое здесь представление о сложной структуре спектров и аномальном эффекте Зеемана, разумеется, нельзя рассматривать как достаточную физическую основу для объяснения этих явлений, хотя во многих отношениях оно и позволяет описывать их лучше, чем общепринятое представление. Не исключено, что в будущем будет достигнут синтез этих двух представлений. Однако при теперешнем состоянии вопроса нам кажется интересным как можно шире изучить следствия первого представления. В этом смысле мы и попытаемся в следующих параграфах применить нашу точку зрения, несмотря на противостоящие ей трудности, к проблеме заполнения электронных оболочек в атоме. При этом мы будем делать выводы только о числе возможных стационарных состояний атома при наличии нескольких эквивалентных электронов, не касаясь положения и порядка значений термов.

§ 2. Общее квантовотеоретическое правило для возможности появления эквивалентных электронов в атоме

Хорошо известно, что появление нескольких эквивалентных, т. е. полностью равноценных в смысле значений их квантовых чисел и энергий связи, электронов в атоме возможно только при особых обстоятельствах, теснейшим образом связанных с закономерностями сложной структуры спектров. Так, например, в щелочноземельных металлах нормальное состояние, в котором оба валентных электрона равноценны, соответствует синглетному S-терму, тогда как в тех стационарных состояниях атома, которые принадлежат триплетной системе, валентные электроны никогда

не бывают равноценными, поскольку больший триплетный s-терм имеет главное квантовое число на единицу большее, чем нормальное состояние. Рассмотрим далее, в качестве второго примера, спектр неона. Он состоит из двух групп термов с разными границами серий соответственно двум различным состояниям атомного остатка. Первую группу, соответствующую удалению из атомного остатка электрона с квантовыми числами $k_1 = 2, k_2 = 1$, можно считать состоящей из синглетной и триплетной систем, тогда как вторая группа, соответствующая удалению из атомного остатка электрона с $k_1 = k_2 = 2$, может быть представлена в виде суммы триплетной и квинтетной систем. Хотя ультрафиолетовые резонансные линии неона еще не наблюдались, едва ли может быть сомнение в том, что нормальное состояние атома неона по отношению к его комбинациям с неизвестными возбужденными состояниями следует рассматривать как p-терм; при этом в соответствии с однозначной определенностью и диамагнитными свойствами конфигурации благородного газа может существовать только один такой терм, а именно при $j = 0$ [7]. Так как единственными p-термами с $j = 0$ являются (низшие) триплетные термы p_0 обеих групп, мы можем заключить, что в случае неона для главного квантового числа, равного 2, существуют только эти два триплетных терма, к тому же идентичных для обеих групп термов.

Поэтому мы можем вообще ожидать, *что при тех значениях квантовых чисел k_1 и k_2, для которых электроны в атоме уже есть, некоторые мультиплетные термы спектров отсутствуют или совпадают.* И возникает вопрос: какими квантовотеоретическими правилами определяется это свойство термов?

Как видно уже на примере спектра неона, этот вопрос теснейшим образом связан с проблемой заполнения электронных групп в атоме, обусловливающих длины 2, 8, 18, 32, . . . периодов естественной системы элементов. Это заполнение происходит так, что n-квантовая группа электронов не может принять больше $2n^2$ электронов ни при помощи испускания или поглощения света, ни при любых других внешних воздействиях.

Как известно, Бор в своей теории естественной системы элементов, содержащей единое истолкование спектроскопических и химических свойств и, в частности, также квантовотеоретическое обоснование появления в дальнейших периодах системы химически подобных элементов, как, например, металлов групп железа и платины, ввел подразделение этих электронных групп на подгруппы. Вводя для каждого электрона в стационарных состояниях атома символ n_k при $k \leqslant n$ по аналогии со стационарными состояниями при движении в центральном поле, Бор в общем случае для электронной группы с главным квантовым числом n получает n подгрупп. Этим способом Бор приходит к воспроизведенной в табл. 1 схеме строения атомов благородных газов. Однако он сам подчеркивает, что принимаемое в этом случае допущение о равенстве чисел электронов в разных

[7] Как уже указывалось, здесь и в дальнейшем j определяется всегда как максимальное значение квантового числа m_1.

подгруппах главной группы является в высшей степени гипотетическим и что полное и теоретически удовлетворительное объяснение заполнения электронных групп в атоме и, в частности, объяснение длин периодов 2, 8, 18, 32, . . . в естественной системе элементов дать пока еще невозможно [8].

Недавно существенный прогресс в проблеме заполнения электронных оболочек в атоме был достигнут благодаря соображениям Стонера[9]. Стонер прежде всего предложил такую схему строения атомов благородных газов, в которой, в противоположность схеме Бора, добавление электронов главной группы к заполненной подгруппе запрещается и число электронов в заполненной подгруппе оказывается зависящим не от n, а от k, т. е. от наличия в рассматриваемой главной группе других подгрупп. Это приводит уже к значительным упрощениям, которые можно подтвердить данными ряда опытов. Чтобы не вступать в противоречие с известными из опыта числами электронов в атомах благородных газов, следует предположить, что в заполненной подгруппе при $k = 1$ имеются два электрона, при $k = 2$ — шесть, при $k = 3$ — десять и вообще при данном k — $2(2k - 1)$ электронов.

Далее Стонер заметил, что *эти числа электронов совпадают с числами стационарных состояний атомов щелочных металлов во внешнем поле при данном значении* k. Поэтому он проводит аналогию со стационарными состояниями спектров щелочных металлов еще дальше, предполагая, что сложной структуре этих спектров (а также рентгеновских спектров) соответствует дальнейшее разбиение каждой подгруппы на две характеризуемые двумя числами k_1, k_2 частичные подгруппы, для которых k_1 совпадает с числом Бора k, а k_2 следует приравнять $k_1 - 1$ или k_1 (но для $k_1 = 1$ в соответствии с однократностью s-терма имеем только одно значение $k_2 = 1$). В соответствии с количеством $2k_2$ стационарных состояний, на которые расщепляется во внешнем поле стационарное состояние атома щелочного элемента с определенными значениями квантовых чисел k_1 и k_2, Стонер предполагает, что в замкнутой частичной подгруппе с квантовыми числами n, k_1, k_2 содержится $2k_2$ электронов. Схема строения атомов благородных газов, полученная Стонером, представлена в табл. 2.

Мы можем теперь уточнить и обобщить это представление Стонера, применяя к случаю, когда в атоме имеются эквивалентные электроны, те соображения о сложной структуре спектров и аномальном эффекте Зеемана, которые были рассмотрены в предыдущем параграфе. Там мы, опираясь на возможность сохранения квантовых чисел, предложили характеризовать каждый электрон в атоме, кроме главного квантового числа n, еще двумя дополнительными квантовыми числами k_1 и k_2. В сильных магнитных полях для каждого электрона добавляется еще квантовое число момен-

---

[8] Ср. *N. Bohr*. Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. 2. Aufl. Braunschweig, 1924, Anhang.

[9] *E. C. Stoner*. Philos. Mag., 1924, 48, 719. На эту важную работу было обращено внимание уже в предисловии к новому изданию книги Зоммерфельда «Atombau und Spektrallinien», 4 Aufl., 1924.

Таблица 1

Первоначальная схема конфигураций благородных газов по Бору

Элемент	Атомный номер	Число n_k-электронов														
		1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	6_1	6_2
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—
Радон	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

Таблица 2

Схема конфигураций благородных газов по Стонеру

Элемент	Атомный номер	Число $n_{k1,\,k2}$-электронов														
		1_1	2_1	$2_{2,\,(1+2)}$	3_1	$2_{2,\,(1+2)}$	$3_{3,\,(2+3)}$	4_1	$4_{2,\,(1+2)}$	$4_{3,\,(2+3)}$	$4_{4,\,(3+4)}$	5_1	$5_{2,\,(1+2)}$	$5_{3,\,(2+3)}$	6_1	$6_{2,\,(1+2)}$
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	2	2+4	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	4+6	—	2	2+4	—	—	—
Радон	86	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	4+6	6+8	2	2+4	4+6	2	2+4

та m_1, и тогда наряду с k_1 и m_1 можно применять также вместо k_2 квантовое число магнитного момента m_2. Теперь мы видим, что применение квантовых чисел k_1 и k_2 для каждого электрона наилучшим образом согласуется с разбиением подгрупп Бора, предложенным Стонером [10]. Затем, рассматривая случай сильных полей, мы можем предположение Стонера о том, что число электронов в заполненной подгруппе совпадает с числом соответствующих термов эффекта Зеемана в спектрах щелочных металлов, свести к следующему более общему правилу о наличии эквивалентных электронов в атоме: *В атоме никогда не может быть двух или нескольких эквивалентных электронов, для которых в сильных полях значения всех квантовых чисел n, k_1, k_2, m_1 (или, что то же самое, n, k_1, m_1, m_2) совпадают. Если в атоме есть электрон, для которого эти квантовые числа (во внешнем поле) имеют определенные значения, то это состояние «занято».*

Следует иметь в виду, что в это правило существенно входит главное квантовое число n; само собой разумеется, в атоме может быть много (неэквивалентных) электронов с совпадающими значениями квантовых чисел k_1, k_2, m_1, но разными значениями главного квантового числа n.

Мы не можем более подробно обосновать это правило, однако оно выглядит само по себе очень естественным. Оно относится, как упомянуто, сначала к случаю сильных полей. Однако из термодинамических соображений (инвариантность статистических весов при адиабатических преобразованиях системы) [11] числа стационарных состояний атома при данных значениях квантовых чисел k_1 и k_2 для отдельных электронов и данном значении $\overline{m}_1 = \sum m_1$ [ср. (1)] для всего атома в сильных и слабых полях должны совпадать. Поэтому и во втором случае мы можем делать определенные высказывания о числе стационарных состояний и соответствующих им значений j (при заданном числе эквивалентных электронов с определенными значениями k_1 и k_2). Так, можно определить число возможных конфигураций различных незаполненных электронных оболочек и в каждом отдельном случае однозначно ответить на поставленный в начале этого параграфа вопрос об отсутствии или о совпадении некоторых мультиплетных термов при тех значениях главного квантового числа, при которых в атоме есть несколько эквивалентных электронов. При этом, однако, мы можем находить только количество термов и значения их квантовых чисел, но не величину термов и интервалы между ними [12].

---

[10] То, что это разбиение, а также вопрос о числе электронов в частичных подгруппах имеет смысл и для заполненных групп электронов, прямо вытекает из данных Милликена — Ланде относительно релятивистских дублетов рентгеновских спектров. Действительно, эти числа входят в выражение для энергии всей группы как функции атомного номера в виде множителей в формулах Мозли — Зоммерфельда с определенными значениями констант экранирования (определяемых значением k_1) и релятивистской поправки (определяемой значением k_2).

[11] Эта инвариантность не зависит от применимости классической механики при преобразовании.

[12] В появившейся недавно работе Зоммерфельда (*A. Sommerfeld.* Phys. Z., 1925, **26**, 70) рассматривается, в частности, вопрос о нормальном состоянии атома в связи с предложением Стонера.— *Прим. автора при корректуре.*

Теперь мы покажем, что в простейших случаях наше правило приводит к следствиям, согласующимся с опытом. Существует ли согласие с опытом и в более сложных случаях или же здесь придется видоизменить правило, — этот вопрос ждет своего решения, которое, возможно, будет получено при дальнейшем рассмотрении сложных спектров.

Во-первых, мы видим, что результат Стонера, а тем самым и длины периодов 2, 8, 18, 32, . . . естественной системы непосредственно следуют из нашего правила. В самом деле, очевидно, что при заданных k_1 и k_2 в атоме число эквивалентных электронов не может быть больше числа значений m_1 (а именно больше $2k_2$), а в заполненных группах каждому из этих значений m_1 принадлежит как раз один электрон.

Во-вторых, из нашего правила прямо следует, что у щелочноземельных металлов отсутствует триплетный s-терм с таким же главным квантовым числом, как в нормальном состоянии. Действительно, изучая возможности эквивалентного объединения двух электронов в s-термы (здесь возможны значения только $k_1 = 1$ и $k_2 = 1$), мы в соответствии с нашим правилом получаем, что в сильных полях запрещены случаи, когда для обоих электронов m_1 принимает значение либо $^1/_2$, либо $—^1/_2$; здесь возможен только случай, когда для первого электрона $m_1 = {^1/_2}$ и для второго $m_1 = -{^1/_2}$ или, наоборот [13], так что квантовое число всего атома $\overline{m}_1 = \sum m_1$ может быть только нулем. Поэтому здесь также в слабых полях (или в отсутствие поля) возможно только значение $j = 0$ (синглетный S-терм).

Рассмотрим теперь случай, когда из заполненной группы удален один электрон, как это проявляется в рентгеновских спектрах. Очевидно, в отсутствие одного электрона в одной из частичных подгрупп Стонера всегда возможно состояние, когда одно из значений m_1 отвечает *отсутствию* электрона; назовем его «дырочным» значением m_1. Оставшиеся электроны тогда будут однозначно распределяться по остальным значениям m_1, так что каждому из этих значений соответствует один электрон. Сумма этих значений m_1, а значит, и квантовое число всего атома $\overline{m}_1$, очевидно, равна и противоположна по знаку дырочному значению m_1. Придавая последнему все возможные значения и учитывая, что из каждой частичной подгруппы можно удалить один электрон, мы видим, что в сильных полях множество дырочных значений m_1, а потому и значений $\overline{m}_1$, совпадает с множеством значений m_1 одного-единственного электрона. В силу инвариантности статистических весов отсюда следует также и для слабых полей равенство числа стационарных состояний и значений $\overline{m}_1$ однократно ионизированной заполненной оболочки (рентгеновские спектры) числу состояний в спектрах щелочных металлов, в соответствии с опытом.

---

[13] Обратный случай соответствует перестановке двух эквивалентных электронов и потому не дает здесь нового стационарного состояния (ср. прим. 4 на стр. 648). Но эта двойная возможность реализации рассматриваемого квантового состояния означает, что его статистический вес с учетом перестановочности двух электронов следует умножать на 2 (ср. рассмотрение статистических весов в цитированной работе Стонера).

Это — частный случай общего *закона взаимности*: *для каждой конфигурации электронов существует сопряженная конфигурация, в которой дырочные значения* m_1 *и «занятые» значения* m_1 *взаимно переставлены*. Эту перестановку можно относить к отдельной частичной подгруппе при неизменной конфигурации остальных частичных подгрупп, или к подгруппе Бора, или же ко всей главной группе, так как отдельные частичные подгруппы совершенно не зависят одна от другой по отношению к возможным разбиениям. *Числа электронов в двух сопряженных конфигурациях дополняют друг друга до числа электронов в заполненном состоянии соответствующей группы (или подгруппы), а значение* j *для обеих конфигураций одно и то же*. Последнее получается потому, что сумма дырочных значений m_1 некоторой конфигурации всегда равна с противоположным знаком сумме «занятых» значений m_1. Отсюда также следует, что квантовые числа $\overline{m}_1$ всего атома для сопряженных конфигураций равны по величине и противоположны по знаку. Поскольку значения j определяются как различные верхние пределы многообразия значений $\overline{m}_1$, то вследствие симметрии этого многообразия относительно нуля вытекает одинаковость j в рассмотренных случаях (ср. также примеры, обсуждаемые ниже). Этот закон взаимности позволяет в известном смысле сводить ситуацию в конце периода естественной системы элементов к ситуации в начале периода. Однако следует подчеркнуть, что это относится пока только к числу стационарных состояний для соответствующих оболочек и к значениям их квантовых чисел, тогда как о значениях их энергии и об интервалах между ними ничего сказать нельзя [14].

Теперь мы обсудим подробнее, в качестве применения нашего правила к частному случаю, постепенное заполнение оболочки из восьми электронов (где в нормальном состоянии не бывает электронов с $k > 2$ при рассматриваемом главном квантовом числе), что вместе с тем дает нам еще один пример сформулированного выше закона взаимности. Связь первых двух электронов этой оболочки была уже рассмотрена, и далее мы ради простоты будем предполагать, что из подгруппы с $k_1 = 1$ не удален ни один из этих электронов, так что эта подгруппа заполнена (см. приведенную выше схему Стонера). Тогда, по Стонеру, нормальному состоянию в следующих элементах до заполнения оболочки из восьми электронов (например, от B до Ne) всегда соответствует p-терм, в согласии с опытом. В частности, так возникает дублетный спектр, подобный спектру щелочных металлов, который соответствует заполнению оболочки третьим электронам, с известным выпадением s-терма при таком же главном квантовом числе, как в нормальном состоянии.

Мы можем поэтому перейти сразу к заполнению оболочки четвертым электроном, как это проявляется в еще не проанализированном дуговом

---

[14] Напротив, из равенства множества значений m_2 для сопряженных конфигураций следует, что и в слабых полях (распространенные на термы с равными j) «g-суммы» для соответствующих термов одинаковы.

спектре углерода и в частично уже разобранном спектре свинца. Согласно правилу расщепления Ланде — Гейзенберга (см. предыдущие параграфы), соответствующий спектр должен иметь в общем такую же структуру, что и спектр неона, а именно должен состоять из синглетно-триплетной и триплетно-квинтетной групп с разными границами серий, т. е. из групп, соответствующих дублетным термам $2p_1$ и $2p_2$ рассматриваемого иона [15]. Однако мы покажем, что по нашему правилу эти спектры, в противоположность ожидаемой аналогичной структуре из возбужденных состояний, по числу p-термов и значениям j при максимальном главном квантовом числе (для C $n = 2$, для Pb $n = 6$) должны существенно отличаться от спектра неона (где, кроме нормального состояния с $j = 0$, как упомянуто в начале этого параграфа, не существует других p-термов с главным квантовым числом 2).

Мы должны различать три случая в зависимости от чисел электронов в двух частичных подгруппах (с $k_1 = 2$, $k_2 = 1$ и $k_1 = 2$, $k_2 = 2$), по которым мы должны распределить два электрона (первые два электрона, по предположению, связаны в s-термы, $k_1 = k_2 = 1$).

а) Два эквивалентных электрона n_{21}.

Для этой частичной подгруппы квантовое число m_1 соответственно p_1-терму щелочных металлов может принимать только два значения $m_1 = \pm {}^1/_2$. Поэтому в предполагаемом здесь случае она заполняется при $\bar{m}_1 = 0$ и $j = 0$.

б) Один электрон n_{21}, второй — n_{22}.

Для этой частичной подгруппы, соответствующей p_2-терму щелочных металлов, m_1 может принимать четыре значения $\pm {}^1/_2$, $\pm {}^3/_2$, причем они могут произвольным образом комбинироваться с уже указанными значениями $m_1 = \pm{}^1/_2$ первого электрона, поскольку два электрона находятся в разных подгруппах, и потому они неэквивалентны [16]. Поэтому мы получаем

$$\begin{aligned} \bar{m}_1 &= (-{}^3/_2,\ -{}^1/_2,\ {}^1/_2,\ {}^3/_2) + (-{}^1/_2,\ {}^1/_2) = \\ &= \pm({}^3/_2 + {}^1/_2),\ \pm({}^3/_2 - {}^1/_2),\ \pm({}^1/_2 + {}^1/_2),\ \pm({}^1/_2 - {}^1/_2) = \\ &= \pm 2,\qquad \pm 1,\qquad \pm 1,\qquad 0,\ 0. \end{aligned}$$

Отсюда сразу видно, что эти термы расщепляются на два ряда с $|\bar{m}_1| \leqslant$

---

[15] Это теоретическое предсказание вследствие недостаточного отождествления линий в этих спектрах на опыте пока еще окончательно не проверено. Фаулер (*A. Fowler*. Proc. Roy. Soc. London, 1925, **107**, 31) недавно обнаружил в искровом спектре азота наряду с вычеркнутыми термами (о появлении которых теория еще не может сказать ничего) синглетный и триплетный термы. Далее, Кисс (*Kiess*. Science, 1924, **60**, 249) нашел в этом спектре также квинтетные термы. Эти результаты, относящиеся к возбужденным состояниям N^+, по меньшей мере не противоречат теоретическим ожиданиям.

[16] По этой причине случаи $m_1 = + {}^1/_2$ для первого, $m_1 = - {}^1/_2$ для второго и $m_1 = - {}^1/_2$ для первого, $m_1 = + {}^1/_2$ для второго электрона здесь следует считать различными. Ср. прим. 4.

$\leqslant 2$ и $|\bar{m}_1| \leqslant 1$. В отсутствие поля они, очевидно, соответствуют двум термам:

одному терму с $j = 2$

и одному терму с $j = 1$.

в) Два эквивалентных электрона n_{22}.

Здесь, согласно нашему правилу, значения m_1 должны быть разными для обоих электронов, и мы получаем возможные значения $\bar{m}_1$:

$$\begin{aligned} \bar{m}_1 &= \pm(^3/_2 + {}^1/_2),\ \pm(^3/_2 - {}^1/_2),\ (^3/_2 - {}^3/_2),\ (^1/_2 - {}^1/_2) \\ &= \pm 2, \qquad\quad \pm 1, \qquad\qquad 0, \qquad\quad 0. \end{aligned}$$

Поэтому в отсутствие магнитного поля имеем

один терм с $j = 2$

и один терм с $j = 0$.

Таким образом, для оболочки из четырех электронов мы получаем всего пять разных p-термов, с максимальным главным квантовым числом, в том числе два с $j = 2$, один с $j = 1$ и два с $j = 0$.

О группировании этих термов по величине и по интервалам сказать ничего нельзя. Однако можно сделать определенные выводы об ожидаемом зеемановском расщеплении этих термов.

Подставляя соответствующие указанным значениям m_1 для отдельного электрона величины m_2 (которые надлежит брать из зеемановских термов щелочных металлов в сильных полях), мы получаем по правилу (1) зеемановские расщепления в случае сильных полей пяти термов оболочки из четырех электронов, приведенные ниже:

$\bar{m}_1$	−2	−1	0	1	2
$\bar{m}_2$	−3, −2	−2, −1, −1	0, 0, 0, 0, 0	1, 1, 2	2, 3

С помощью правила сумм, примененного Ланде [17] также к мультиплетам более высокого порядка, мы получаем отсюда для определения суммы значений g для двух термов с $j = 2$ (обозначаемой ниже Σg_2) и для значения g для терма с $j = 1$ в слабых полях (обозначаемого далее символом g_1) следующие уравнения:

$$2\sum g_2 = 2 + 3 = 5, \qquad \sum g_2 + g_1 = 1 + 1 + 2 = 4.$$

Отсюда находим

$$\sum g_2 = {}^5/_2, \quad g_1 = {}^3/_2.$$

Проверка этих теоретических результатов для оболочки из четырех электронов возможна прежде всего для свинца. Здесь достоверно установлены из наблюдений четыре p-терма, тогда как существование пятого p-терма остается еще под сомнением [18]. Далее, из неопубликованных пока измерений Бака, относящихся к эффекту Зеемана для нескольких линий

[17] *A. Landé.* Ann. Phys., 1925, 76, 273.

[18] *V. Thorsen.* Naturwissenschaften, 1923, 11, 78; *W. Grotrian.* Z. Phys., 1923, 18, 169.

свинца, с большой вероятностью вытекает, что первым четырем p-термам соответствуют значения j (2, 2, 1, 0) и что значения g для этих термов также согласуются с предсказаниями теории [19].

Теперь мы вернемся к обсуждению постепенного заполнения оболочки из восьми электронов. С помощью закона взаимности, который мы применим ко всей подгруппе Бора с $k = 2$, содержащей в заполненном состоянии шесть электронов, мы можем перейти от полученных для оболочки из четырех электронов результатов прямо к числу возможных конфигураций оболочки из шести электронов (четыре электрона с $k = 2$), которые реализуются, например, в кислороде. Очевидно, со случаями «а», «б», «в» оболочки из четырех электронов связаны в названном выше смысле следующие случаи оболочки из шести электронов.

а) Четыре эквивалентных электрона n_{22} (две дырки в группе n_{21}).

Эта частичная подгруппа заполнена; поэтому мы получаем как выше в случае «а», один терм с $j = 0$.

б) Один электрон n_{21}, три эквивалентных электрона n_{22} (одна дырка в группе n_{21}, одна дырка в группе n_{22}).

Как и выше, получаем
один терм с $j = 2$
и один терм с $j = 1$.

в) Два эквивалентных электрона n_{21}, два эквивалентных электрона n_{22} (две дырки в группе n_{22}).

Первая частичная подгруппа заполнена. Как выше, имеем
один терм с $j = 2$
и один терм с $j = 0$.

Соответственно этому и здесь, например в случае кислорода, следовало бы ожидать пять p-термов с наименьшим главным квантовым числом. До сих пор у кислорода и серы наблюдались только три таких члена, а именно при значениях $j = 2, 1, 0$ [20]. Теперь надо посмотреть, можно ли определить из наблюдений еще два остальных p-терма с рассматриваемым главным квантовым числом, или же наше правило в этом случае придется изменить.

Относительно оболочки из пяти электронов (три электрона с $k_1 = 2$) пока не существует наблюдений, и потому мы приведем лишь результат

[19] Этими данными я обязан г-ну Баку, любезно позволившему мне познакомиться с результатами своих измерений еще до опубликования. За это я хочу принести ему здесь мою самую теплую благодарность. Свои результаты г-н Бак скоро опубликует в связи с общим вопросом о расположении термов свинца.

Прим. автора при корректуре. Расположение термов в спектрах свинца и олова было тем временем рассмотрено в работе г-жи Шпонер, важнейшие результаты которой были доложены на заседании в Геттингене 9 февраля. У олова обнаружены пять p-термов с максимальным главным квантовым числом, значения j которых точно соответствуют теоретическим. Для свинца полученные значения j четырех известных наибольших p-термов согласуются с указанными в тексте. На существование пятого p-терма с $j = 0$, обнаруженного у олова, имеются указания и в случае свинца.

[20] *J. J. Hopfield.* Astrophys. Z., 1924, 59, 114; *O. Laporte.* Naturwissenschaften, 1924, 12, 598. Ср. также *A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., 1924, 5 Kap., S. 598, 599.

обсуждения; согласно нашему правилу, в этой оболочке должны быть пять p-термов, в том числе один терм с $j = {}^5/_2$, три терма с $j = {}^3/_2$ и один терм с $j = {}^1/_2$. Термы оболочки из семи электронов, реализуемые в рентгеновских спектрах, должны быть, как уже говорилось, подобными термам щелочных металлов.

Мы не будем больше обсуждать здесь частные случаи, прежде чем не будут получены более полные данные наблюдений, но и из приведенных примеров можно заключить, что наше правило позволяет в каждом случае однозначно отвечать на вопрос о возможностях реализации отдельных оболочек при заданном числе эквивалентных электронов. Тот факт, что получаемые таким способом результаты согласуются с опытом, до сих пор можно было установить, конечно, только в простейших случаях.

Вообще же следует еще отметить, что приведенные здесь соображения, касающиеся перехода от сильного к слабому (или исчезающему) полю, в принципе основаны на инвариантности статистических весов квантовых состояний. Однако полученные результаты не дают оснований предполагать, как это делает Бор, что существует связь проблемы заполнения электронных групп в атоме с принципом соответствия. Успешное решение проблемы более точного обоснования принятого здесь общего правила о поведении эквивалентных электронов в атоме окажется возможным, по всей вероятности, только после дальнейшего углубления основных принципов квантовой теории.

Получена 16 января 1925 г.

Гамбург,
Институт теоретической физики

H-ТЕОРЕМА О ВОЗРАСТАНИИ ЭНТРОПИИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ НОВОЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ *

Как известно, в классической механике доказательство того, что при отклонениях от термодинамического равновесия энтропия в статистическом среднем со временем возрастает (H-теорема Больцмана), удается провести лишь в особых случаях, в частности для идеальных газов. Столь ограничительные предположения о природе рассматриваемой материальной системы находятся в противоречии с существенно более общими методами рассмотрения самого статистического теплового равновесия, развитыми в особенности Гиббсом. В настоящей работе будет показано, что этот пробел можно восполнить с помощью волновой механики, поскольку в последней законы, которым подчиняется обмен энергией между подсистемами произвольной системы, обладают гораздо большей простотой и общностью по сравнению с аналогичными законами классической механики [1]. В нашей работе мы существенно опираемся на результаты, полученные Дираком [2] с помощью так называемого метода вариации постоянных.

При обосновании полученных нами результатов мы будем исходить из методов, известных из классической статистической физики, постепенно обобщая их. В гл. I мы опишем обмен энергией между подсистемами произвольной системы или, в более общем плане, термодинамический процесс, происходящий в системе, вводя характеристические коэффициенты, определяющие частоту «процессов перехода» между стационарными состояниями подсистемы или всей системы. При этом сначала мы не будем использовать в явном виде волновую механику. Этот обмен энергией подчиняется статистическим законам, построенным по образцу закона радиоактивного распада или эйнштейновского закона испускания и поглощения излучения, и получается из последних при соответствующем их обобщении. В § 1 обсуждается вопрос о том, какие изменения необходимо внести в классический вывод H-теоремы, если рассматриваемые частицы

---

* *Über das H-Theorem vom Anwachsen der Entropie vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik.*— In: Probleme der modernen Physik. Arnold Sommerfeld zum 60. Geburtstage gewidmet von seinen Schülern, Leipzig, S. Hirzel Verlag, 1928, S. 30—45.

[1] Дж. фон Нейман предпринял недавно попытку сформулировать основные понятия статистической теории теплоты на основе новой квантовой механики, ограничив свое рассмотрение лишь проблемами термодинамического равновесия (*J. v. Neumann.* Göttingen Nachr., 1927, S. 273). Однако точка зрения Неймана отличается от принятой в настоящей работе: справедливость второго начала у него постулируется, после чего выражение для энтропии получается полуфеноменологическим путем.

[2] *P. A. M. Dirac.* Proc. Roy. Soc. London, 1927, **A114**, 243, 710. Ср. также *J. C. Slater.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1927, **13**, 7.

(молекулы газа или кванты света), взаимодействующие между собой, подчиняются статистике Эйнштейна — Бозе или Ферми [3]. Так же как и в классической формулировке H-теоремы, мы будем считать в первом приближении, что на частицы не действуют никакие силы. В § 2 мы разовьем существенно более общие соображения, также приводящие к H-теореме. В этом параграфе мы рассмотрим стационарные состояния полной системы всех взаимодействующих объектов и «процессы перехода», возникающие между этими состояниями за счет некоторой дополнительной энергии взаимодействия.

Наконец, в гл. II мы попытаемся более подробно проанализировать понятие «вероятности перехода» между стационарными состояниями с точки зрения волновой механики. В § 3, следуя Гейзенбергу и Бору [4], мы рассмотрим связь между понятием наблюдения в новой квантовой механике и дискретных «переходов» — в старой. Наконец, в § 4 речь пойдет о специальных гипотезах «элементарного беспорядка», необходимых для квантовомеханического вывода статистического закона, положенного в основу всей гл I. Эти гипотезы находятся в тесной связи с «гипотезой молекулярного беспорядка» классической статистической механики. Будет показано, что в волновой механике эти гипотезы всегда можно привести к такому виду, что фазы определенных групп собственных колебаний, гармонических по времени, независимы [5]. Нам удается показать, что хотя конечные возмущения, вносимые, согласно квантовой теории, наблюдениями в систему, и способствуют усилению элементарного беспорядка, однако с точки зрения квантовой механики так же, как и с точки зрения классической механики, принципиально возможны случаи, в которых гипотеза «элементарного беспорядка» не выполняется. Опираясь на некоторые результаты Дирака, мы получим обоснование гипотезы о равенстве априорных весов всех невырожденных стационарных состояний. Для доказательства этого вспомогательного результата нам не придется обращаться к теоремам классической статистической механики.

---

[3] Ср. этот параграф с главой, посвященной «необратимым процессам излучения» в кн.: *M. Planck.* Vorlesungen über Wärmestrahlung, 4 Aufl. (Русск. пер: *М. Планк.* Теория теплового измерения. М.— Л., 1935.— *Ред.*), где приводятся аналогичные соображения. Результаты § 1 частично содержатся в работе: *L. W. Nordheim.* Proc. Roy. Soc. London, 1928, **A119**, 689.

[4] *W. Heisenberg.* Z. Phys., 1927, **43**, 172; *N. Bohr.* Naturwissenschaften, 1928, **16**, 245. (Русск. перев.: *Н. Бор.* Избранные научные труды, т. 2. М., «Наука», 1971, стр. 30.— *Ред.*).

[5] Вопрос о необходимости эргодической гипотезы в квантовой механике был поставлен еще Шредингером (*E. Schrödinger.* Ann. Phys., 1927, 83, 956). Однако у нас они возникают в ином месте рассуждений, чем у Шредингера.

Глава I

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СТАТИСТИЧЕСКИХ АНСАМБЛЯХ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ СТАЦИОНАРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ.

§ 1. *H*-теорема при взаимодействии свободных в первом приближении частиц, подчиняющихся статистике Эйнштейна — Бозе или Ферми

Сначала рассмотрим случай, который более всего походит на разобранный Больцманом случай соударения молекул идеального газа. Для этого гипотезы, положенные Больцманом в основу своих рассуждений, мы изменим лишь в том отношении, что будем считать молекулы идеального газа подчиняющимися вместо обычной статистики статистике Эйнштейна — Бозе или Ферми. Как обычно, мы разобьем фазовое пространство молекул газа на «элементарные области» так, чтобы в элементарной области с индексом μ содержалось g_μ квантовых состояний («ячеек») молекул газа. Таким образом, фазовый объем такой области будет равен $g_\mu h^3$. В первом приближении будем считать, что на молекулы не действуют никакие силы, и, следовательно, пренебрегать энергией взаимодействия, проявляющейся при их соударениях. Число молекул в элементарной области μ будем обозначать h_μ. Об условиях, которые наложены на выбор элементарных областей, будет сказано в § 3 гл. II.

Как известно [6], частота соударений, при которых пара молекул из областей $\varkappa$ и λ переходит в области μ и ν, пропорциональна

$$Z_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu} = A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu} n_\varkappa n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(g_\nu + \alpha n_\nu), \tag{1}$$

где $\alpha = +1$ или -1 в зависимости от того, с какой статистикой имеем дело: Эйнштейна — Бозе или Ферми — Дирака. Коэффициент $A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu}$, по определению, симметричен по индексам $\varkappa$, λ и μ, ν и заведомо неотрицателен. Полное изменение числа молекул в единицу времени равно

$$\frac{dn_\varkappa}{dt} = -\sum_{\lambda,\,(\mu,\,\nu)} A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu} n_\varkappa n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(g_\nu + \alpha n_\nu) + \\ + \sum_{\lambda,\,(\mu,\,\nu)} A_{\mu\nu,\,\varkappa\lambda} n_\mu n_\nu (g_\varkappa + \alpha n_\varkappa)(g_\lambda + \alpha n_\lambda). \tag{2}$$

Каждую пару индексов (μ, ν) в суммах следует брать только один раз. Вторая сумма в (2) берется по тем соударениям, при которых молекулы после соударения попадают в область $\varkappa$. Из (2) нетрудно получить, что, как и следовало ожидать,

$$\frac{d}{dt}\sum_\varkappa n_\varkappa = 0, \qquad \sum_\varkappa n_\varkappa = \text{const}. \tag{2'}$$

---

[6] Ср. *P. Jordan.* Z. Phys., 1925, **33**, 649; 1927, **41**, 711; *H. A. Kramers, L. S. Ornstein.* Z. Phys., 1927, **42**, 481; *W. Bothe.* Z. Phys., 1928, **46**, 327.

Энтропия задается выражением [7]

$$\frac{1}{k} S = \sum_{\varkappa} \left[\left(\frac{1}{\alpha} g_{\varkappa} + n_{\varkappa} \right) \ln (g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) - n_{\varkappa} \ln n_{\varkappa} - \alpha g_{\varkappa} \ln g_{\varkappa} \right] \tag{3}$$

где k — постоянная Больцмана. Для классической статистики это выражение имело бы вид

$$\frac{1}{k} S = \sum_{\varkappa} \{ n_{\varkappa} \ln g_{\varkappa} - n_{\varkappa} \ln n_{\varkappa} \},$$

но мы не будем останавливаться здесь более подробно на этом хорошо известном случае. Итак, из (2) и (3) имеем, что изменение энтропии со временем равно

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \sum_{\varkappa} [\ln (g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) - \ln n_{\varkappa}] \frac{dn_{\varkappa}}{dt}. \tag{4}$$

Подставляя сюда выражение для $\alpha n_{\varkappa}/dt$ из (2), получаем

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = -\sum_{\varkappa} \sum_{\lambda (\mu, \nu)} A_{\varkappa\lambda, \mu\nu} n_{\varkappa} n_{\lambda} (g_{\mu} + \alpha n_{\mu}) (g_{\nu} + \alpha n_{\nu}) \ln \frac{g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}}{n_{\varkappa}} + \\ + \sum_{\varkappa} \sum_{\lambda, (\mu, \nu)} A_{\mu\nu, \varkappa\lambda} n_{\mu} n_{\nu} (g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda}) \ln \frac{g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}}{n_{\varkappa}}$$

или, если переписать суммы так, чтобы суммирование производилось по паре индексов $(\varkappa, \lambda)$,

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = -\sum_{(\varkappa\lambda), (\mu\nu)} A_{\varkappa\lambda, \mu\nu} n_{\varkappa} n_{\lambda} (g_{\mu} + \alpha n_{\mu}) (g_{\nu} + \alpha n_{\nu}) \ln \frac{(g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda})}{n_{\varkappa} n_{\lambda}} + \\ + \sum_{(\varkappa\lambda), (\mu\nu)} A_{\mu\nu, \varkappa\lambda} n_{\mu} n_{\nu} (g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda}) \ln \frac{(g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda})}{n_{\varkappa} n_{\lambda}}.$$

Если теперь мы возьмем арифметическое среднее этого выражения и того, которое получится из него, если переставить индексы суммирования $\varkappa$, λ с μ, ν, то будем иметь

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{(\varkappa, \lambda) (\mu, \nu)} [A_{\varkappa\lambda, \mu\nu} n_{\varkappa} n_{\lambda} (g_{\mu} + \alpha n_{\mu}) (g_{\nu} + \alpha n_{\nu}) - \\ - A_{\mu\nu, \varkappa\lambda} n_{\mu} n_{\nu} (g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda})] \times \\ \times \left[\ln \frac{(g_{\mu} + \alpha n_{\mu}) (g_{\nu} + \alpha n_{\nu})}{n_{\mu} n_{\nu}} - \ln \frac{(g_{\varkappa} + \alpha n_{\varkappa}) (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda})}{n_{\varkappa} n_{\lambda}} \right]. \tag{5}$$

---

[7] *A. Einstein.* Berlin. Ber., 1925, S. 3, Gl. (29a) (Русск. перев. *А. Эйнштейн*, Собр. научн. трудов, т. III. М., 1966, стр. 489.—*Ред.*); *E. Fermi.* Z. Phys., **1926**, **36**, 902 (Русск. перев.: *Э. Ферми.* Научн. труды, т. I. М., 1971, стр. 203, — *Ред.*); Gl. (10). Ср. также *L. Brillouin.* Ann. de phys., 1927, **7**, 315.

Чтобы продвинуться дальше, нам необходимо ввести гипотезу об относительной частоте взаимно обратных процессов, аналогичную теореме Лиувилля в классической механике. Эта гипотеза гласит

$$A_{\mu\nu,\, \varkappa\lambda} = A_{\varkappa\lambda,\, \mu\nu}. \tag{6}$$

Как будет показано в гл. II, обоснование этой гипотезы, эквивалентной равенству априорных весов всех невырожденных состояний, берется из квантовой механики. Если подставить (6) в (5), то в итоге получим

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{(\varkappa,\lambda)(\mu,\nu)} A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu} n_\varkappa n_\lambda n_\mu n_\nu \left[\left(\frac{g_\mu}{n_\mu}+\alpha\right)\left(\frac{g_\nu}{n_\nu}+\alpha\right)-\left(\frac{g_\varkappa}{n_\varkappa}+\alpha\right)\left(\frac{g_\lambda}{n_\lambda}+\alpha\right)\right] \times$$
$$\times \left\{\ln\left[\left(\frac{g_\mu}{n_\mu}+\alpha\right)\left(\frac{g_\nu}{n_\nu}+\alpha\right)\right] - \ln\left[\left(\frac{g_\varkappa}{n_\varkappa}+\alpha\right)\left(\frac{g_\lambda}{n_\lambda}+\alpha\right)\right]\right\}. \tag{7}$$

Отсюда следует, что

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0,$$

т. е. H-теорема, ибо, во-первых, величина $(g_\varkappa/n_\varkappa) + \alpha$ заведомо неотрицательна (для статистики Эйнштейна — Бозе, когда $\alpha = +1$, это тривиально; для статистики Ферми — Дирака, когда $\alpha = -1$, $g_\varkappa \geqslant n_\varkappa$) и, во-вторых, $\ln x$ на интервале $(0, \infty)$ с ростом x монотонно возрастает, так что их $x \geqslant 0$ и $y \geqslant 0$ следует неравенство $(\ln x - \ln y)(x - y) \geqslant 0$, причем равенство справедливо только в том случае, когда $x = y$.

Далее, постоянство энтропии выполняется всюду, где

$$A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu} \neq 0$$

и

$$n_\varkappa n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(g_\nu + \alpha n_\nu) = n_\mu n_\nu (g_\varkappa + \alpha n_\varkappa)(g_\lambda + \alpha n_\lambda),$$

или, что то же,

$$\left(\frac{g_\mu}{n_\mu}+\alpha\right)\left(\frac{g_\nu}{n_\nu}+\alpha\right) = \left(\frac{g_\varkappa}{n_\varkappa}+\alpha\right)\left(\frac{g_\lambda}{n_\lambda}+\alpha\right).$$

Это означает согласно (1) и (6), что в случае теплового равновесия элементарный процесс, при котором $(\varkappa, \lambda) \to (\mu, \nu)$, происходит столь же часто, как и обратный ему процесс $(\mu, \nu) \to (\varkappa, \lambda)$. Это обстоятельство вытекает из формул (1) и (6) для частоты элементарных процессов. В общем случае величина $A_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu}$ всегда отлична от нуля, если выполняется закон сохранения энергии

$$E_\mu + E_\nu = E_\varkappa + E_\lambda.$$

Из классических рассуждений Больцмана следует, что величина $\left(\frac{g_\varkappa}{n_\varkappa}+\alpha\right)^{-1}$ имеет тогда максвелловское распределение:

$$\frac{g_\varkappa}{n_\varkappa} + \alpha = Ce^{E_\varkappa/\Theta}, \qquad n_\varkappa = g_\varkappa \frac{1}{Ce^{E_\varkappa/\Theta} - \alpha} \tag{8}$$

($\alpha = +1$ для статистики Эйнштейна — Бозе, $\alpha = -1$ для статистики Ферми — Дирака), где постоянная C определяется из условия $n = \sum_{\varkappa} n_{\varkappa}$, а величина Θ в силу соотношения $1/T = dS/dE$ оказывается равной kT.

Рассмотрим теперь еще один случай, когда идеальный газ, подчиняющийся статистике Эйнштейна — Бозе или Ферми — Дирака, находится в равновесии с излучением в полости (т. е. в равновесии с газом, состоящим из световых квантов). В этом случае соударениями молекул газа между собой можно пренебречь, ибо их вклад в изменение энтропии в единицу времени сводился бы просто к аддитивной добавке к доле, вносимой в изменение энтропии процессами, обусловленными излучением. Кроме того, можно было бы не учитывать (исключительно ради простоты) рассеяние излучения и принимать во внимание лишь процессы испускания и поглощения, в которых участвует только один квант света. Говоря о квантовом состоянии молекулы, мы теперь будем иметь в виду не только ее трансляционное движение, но и внутренние степени свободы (возбуждение). Величины, относящиеся к световым квантам, мы будем отличать от величин, характеризующих молекулы газа, по черте сверху и латинским индексам. Например, число квантовых состояний в элементарной области r газа, состоящего из световых квантов, будет обозначаться через $\bar{g}_r$, а соответствующее число световых квантов — через $\bar{n}_r$. Число процессов, при которых молекула из области λ переходит в область μ, а световой квант испускается в область r, будет равно

$$Z_{\lambda,\,\mu r} = A_{\lambda,\,\mu r} n_{\lambda} (g_{\mu} + \alpha n_{\mu}) (\bar{g}_r + \bar{n}_r); \tag{9а}$$

число актов поглощения в единицу времени, при которых один квант исчезает из области r и одна молекула переходит из области μ в область λ, будет равно [8]

$$Z_{\mu r,\,\lambda} = B_{\mu r,\,\lambda} n_{\mu} (g_{\lambda} + \alpha n_{\lambda}) \bar{n}_r. \tag{9б}$$

Множитель $(\bar{g}_r + \bar{n}_r)$ в (9а) учитывает излучение за счет индуцированных процессов излучения.

При вычислении изменения числа n_{λ} материальных частиц со временем следует иметь в виду, что исчезновение частицы из области λ, так же как и ее появление в этой области, может вызвать испускание и поглощение света. Следовательно,

$$\frac{dn_{\lambda}}{dt} = -\sum_{\mu,\,r} (Z_{\lambda,\,\mu r} + Z_{\lambda r,\,\mu}) + \sum_{\mu,\,r} (Z_{\mu,\,\lambda r} + Z_{\mu r,\,\lambda}), \tag{10а}$$

тогда как для квантов света

$$\frac{d\bar{n}_r}{dt} = \sum_{\lambda,\,\mu} Z_{\lambda,\,\mu r} - \sum_{\lambda,\,\mu} Z_{\mu r,\,\lambda}. \tag{10б}$$

---

[8] См. прим. 6 на стр. 663.

Новое, отличающее этот случай от рассмотренного ранее, заключается в том, что полное число световых квантов $\sum_r \bar{n}_r$ не постоянно во времени, в то время как полное число молекул $\sum_\varkappa n_\varkappa$, постоянно. Энтропия системы равна сумме энтропии системы молекул, определяемой выражением (3), и аналогичного выражения

$$\frac{1}{k}\bar{S} = \sum_r [(\bar{g}_r + \bar{n}_r)\ln(\bar{g}_r + \bar{n}_r) - \bar{n}_r \ln \bar{n}_r + \bar{g}_r \ln \bar{g}_r], \tag{3'}$$

определяющего энтропию излучения. Для скорости изменения полной энтропии S излучения и вещества получим

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \sum_\lambda \ln \frac{g_\lambda + \alpha n_\lambda}{n_\lambda}\frac{dn_\lambda}{dt} + \sum_r \ln \frac{\bar{g}_r + \bar{n}_r}{\bar{n}_r}\frac{d\bar{n}_r}{dt}. \tag{11}$$

Подставляя (9) и (10) в (11), находим

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \sum_{\lambda,\mu,r} \Big\{ \ln \frac{g_\lambda + \alpha n_\lambda}{n_\lambda} [-A_{\lambda,\mu r} n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(\bar{g}_r + \bar{n}_r) + B_{\mu r,\lambda} n_\mu (g_\lambda + \alpha n_\lambda)\bar{n}_r + A_{\mu,\lambda r} n_\mu (g_\lambda + \alpha n_\lambda)(\bar{g}_r + \bar{n}_r) - B_{\lambda r,\mu} n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)\bar{n}_r] + \ln \frac{\bar{g}_r + \bar{n}_r}{\bar{n}_r} [A_{\lambda,\mu r} n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(\bar{g}_r + \bar{n}_r) - B_{\mu r,\lambda} n_\mu (g_\lambda + \alpha n_\lambda)\bar{n}_r] \Big\}$$

и, переставляя индексы суммирования λ и μ в третьем и четвертом членах, будем иметь

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \sum_{\lambda,\mu,r} [A_{\lambda,\mu r} n_\lambda (g_\mu + \alpha n_\mu)(\bar{g}_r + \bar{n}_r) - B_{\mu r,\lambda} n_\mu (g_\lambda + \alpha n_\lambda)\bar{n}_r] \times \left\{ \ln\left[\frac{g_\mu + \alpha n_\mu}{n_\mu}(\bar{g}_r + \bar{n}_r)\right] - \ln\left[\frac{g_\lambda + \alpha n_\lambda}{n_\lambda}\bar{n}_r\right]\right\}. \tag{12}$$

Здесь снова следует сделать предположение, аналогичное гипотезе (6), о вероятностях перехода для взаимно обратных процессов:

$$A_{\lambda,\mu r} = B_{\mu r,\lambda}. \tag{13}$$

Тогда из (12) следует, что

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \sum_{\lambda,\mu,r} A_{\lambda,\mu r} n_\lambda n_\mu \left[\frac{g_\mu + \alpha n_\mu}{n_\mu}(\bar{g}_r + \bar{n}_r) - \frac{g_\lambda + \alpha n_\lambda}{n_\lambda}\bar{n}_r\right] \times \left\{ \ln\left[\frac{g_\mu + \alpha n_\mu}{n_\mu}(\bar{g}_r + \bar{n}_r)\right] - \ln\left[\frac{g_\lambda + \alpha n_\lambda}{n_\lambda}\bar{n}_r\right]\right\}, \tag{14}$$

и мы снова получаем

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} \geqslant 0,$$

т. е. H-теорему. И в этом случае равенство $dS/dt = 0$ выполняется лишь при условии, если в (14) порознь обращаются в нуль выражения, стоящие в фигурных скобках. Следовательно, каждый элементарный процесс встречается столь же часто, как и обратный ему.

В состоянии равновесия всюду, где $A_{\lambda, \mu r} \neq 0$ и где вследствие закона сохранения энергии справедливо соотношение $E_\lambda = E_\mu + \bar{E}_r = E_\mu + h\nu_r$, должно выполняться условие

$$\left(\frac{g_\mu}{n_\mu} + \alpha\right)(\bar{g}_r + \bar{n}_r) = \left(\frac{g_\lambda}{n_\lambda} + \alpha\right)\bar{n}_r.$$

Поскольку распределение молекул (8) в состоянии теплового равновесия нам уже известно, мы получаем [константа C из формулы (8) на этот раз выпадает!]

$$\frac{\bar{g}_r}{\bar{n}_r} + 1 = \exp\left[(E_\lambda - E_\mu)/\Theta\right] = e^{h\nu_r/\Theta}. \tag{15}$$

Это выражение совпадает с формулой Планка.

При вычислении функций распределения для молекул газа и излучения, находящихся в тепловом равновесии, по сути дела используют хорошо известные рассуждения. Мы привели их здесь лишь ради полноты. Главная же цель этой работы заключается в том, чтобы показать: 1) что статистические законы типа (1) или (9) и в отсутствие равновесия гарантируют возрастание энтропии со временем и 2) что в случае равновесия из них следует равновероятность любого элементарного процесса и процесса, обратного ему (до сих пор относительно этого делалось особое предположение).

Что же касается физического смысла полученного результата о возрастании энтропии со временем, то здесь следует особо подчеркнуть его статистический характер. Законы типа (1) или (9) свидетельствуют лишь о том, что при заданных числах $n_\varkappa$ или $\bar{n}_r$ число переходов имеет заданное значение в *статистическом среднем*. Поэтому выражения (7) и (14) для dS/dt говорят лишь о том, что скорость изменения энтропии в статистическом среднем будет иметь заданное значение, если неоднократно создавать *начальное распределение* молекул или молекул и квантов света, отличное от состояния теплового равновесия и характеризуемое числами $n_\varkappa$ или $n_\varkappa$ и $\bar{n}_r$. Вычисление *флуктуаций* dS/dt около этого среднего значения не представило бы никаких принципиальных трудностей. Эти флуктуации неявно будут использованы в рассуждениях следующих параграфов.

§ 2. *H*-теорема и рассмотрение переходов между стационарными состояниями полной системы

Теперь мы хотим изменить исходный пункт рассуждений предыдущего параграфа и встать на более абстрактную, но более простую и существенно более общую точку зрения: вместо состояний отдельной подсистемы (молекулы газа, кванта света) мы будем рассматривать стацио-

нарное состояние всей системы в целом (газ или соответственно газ + + излучение). На языке классической теории это означает переход от фазового пространства отдельной частицы к фазовому пространству всей системы. Если бы между частицами не было никакого взаимодействия, то вся система находилась бы в одном-единственном стационарном состоянии. Влияние взаимодействия (соударение, испускание, поглощение) мы пока будем описывать как квантовый переход всей системы из одного состояния в другое. Более подробно этот способ описания взаимодействия будет рассмотрен в следующем параграфе.

Если бы элементарная область, о которой говорилось в предыдущем параграфе, была выбрана так, что в ней содержалось только одно состояние частицы, то состояние всей системы определялось бы последовательностью чисел n_1, n_2, . . . (или соответственно $\bar{n}_1$, $\bar{n}_2$, . . . — для квантов света). Если бы эти числа относились к каким-то произвольно выбранным элементарным областям для отдельных частиц, то указанная последовательность чисел также отвечала бы «элементарной области» для всей системы, содержащей определенное число G_n стационарных состояний всей системы. Индекс n означает здесь для краткости всю последовательность n_1, n_2, . . . Величина G_n зависит и от чисел n_1, n_2, . . . (соответственно от $\bar{n}_1$, $\bar{n}_2$, . . .), и от чисел g_1, g_2, . . . *В предыдущем параграфе энтропия была определена именно так, чтобы выражение* $\ln G_n$ *совпадало с правой частью соотношения* (3) [т. е. с суммой, входящей в (3) и (3′)].

Однако не обязательно считать, что состояние всей системы полностью определено. Статистический материал о поведении всей системы можно получить следующим образом. Проследим много раз за тем, как изменяется состояние всей системы за время t. Пусть доля опытов, в которых состояние системы в начальный момент времени находилось в элементарной области n, составляет $W_n(0)$ от общего числа опытов. Пусть в конечный момент рассматриваемого интервала времени, имеющего для всех опытов одну и ту же продолжительность t, эта доля равна $W_n(t)$. Тогда оказывается принципиально возможным найти, как W_n меняется со временем. По определению W_n, равенство

$$\sum_n W_n = 1 \tag{16}$$

выполняется при всех t, в то время как значение $W_n(0)$ можно выбирать произвольно, независимо от этого условия. Поэтому энтропию всей системы разумно определить как

$$\frac{1}{k} S = \sum_n W_n (\ln G_n - \ln W_n) \tag{17}$$

и поставить вопрос о том, как она будет изменяться со временем. Если элементарная область, в которой находится вся система, достоверно

известна (все величины W_n, кроме одной, равны нулю), то

$$\frac{1}{k} S = \ln G_n,$$

что совпадает с определением энтропии, данным в предыдущем параграфе.

Частоту процессов перехода полной системы из элементарной области n в элементарную область m мы снова будем описывать с помощью «вероятности перехода» A_{nm}, которая определяется из соотношения

$$Z_{nm} = A_{nm} G_m W_n \tag{18}$$

для числа переходов из области n в область m, совершаемых в единицу времени. (Последнее должно означать, что за промежуток времени t, столь малый, что величина W_n не успевает в течение него значительно измениться, число переходов равно $Z_{nm}t$.) Обоснованием этой гипотезы мы займемся в следующем параграфе, где, кроме того, будут рассмотрены условия, ограничивающие выбор элементарных областей. Здесь же мы лишь упомянем о том, что вероятность A_{nm} может быть отлична от нуля только в том случае, когда равенство

$$E_n = E_m$$

в областях, отвечающих значениям энергии E_n и E_m, выполняется с точностью, обусловленной конечными размерами этих областей.

Из (18) следует формула, структура которой известна из теории цепных реакций:

$$\frac{dW_n}{dt} = -\sum_m A_{nm} G_m W_n + \sum_m A_{mn} G_n W_m, \tag{19}$$

в то время как из (17), принимая во внимание (16), получаем

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \sum_n (\ln G_n - \ln W_n) \frac{dW_n}{dt}. \tag{20}$$

Подставляя в это выражение формулу (19), находим

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \sum_{n,m} (A_{nm} G_m W_n - A_{mn} G_n W_m) \ln \frac{W_n}{G_n},$$

а переставляя индексы суммирования,

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \sum_{n,m} (-A_{nm} G_m W_n + A_{mn} G_n W_m) \ln \frac{W_m}{G_m}.$$

Среднее арифметическое последних двух выражений равно

$$\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (A_{nm} G_m W_n - A_{mn} G_n W_m) \left(\ln \frac{W_n}{G_n} - \ln \frac{W_m}{G_m}\right).$$

Введем теперь снова предположение

$$A_{nm} = A_{mn}, \tag{21}$$

аналогичное теореме Лиувилля. Тогда

$$\frac{1}{k}\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{n,\,m} A_{nm}G_nG_m\left(\frac{W_n}{G_n} - \frac{W_m}{G_m}\right)\left(\ln\frac{W_n}{G_n} - \ln\frac{W_m}{G_n}\right), \tag{22}$$

откуда снова

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0.$$

И в этом случае производная dS/dt обращается в нуль тогда и только тогда, когда всюду, где $A_{nm} \neq 0$, выполняется равенство $W_n: W_m = G_n : G_m$ (равномерное распределение энергии по всем состояниям в условиях теплового равновесия). Следовательно, необходимым условием равновесия является выполнение равенства $Z_{nm} = Z_{mn}$ для каждой пары чисел $(n,\ m)$.

По поводу общности приведенной здесь схемы следует заметить, что специальные предположения относительно всей системы, согласно которым она состоит из свободных в первом приближении движущихся частиц, излишни. Рассматривать можно и стационарные состояния полной системы, в которой действуют какие угодно силы. Произвольные силы можно включить в рассмотренную только что схему как дополнительные, малые в первом приближении силы (малые энергии взаимодействия), действующие между частицами системы. Характер этих сил будет описываться «переходами» между упоминавшимися выше стационарными состояниями. (Например, полная система состоит из газа и жидкости, которые сначала считаются полностью изолированными. Во втором приближении учитываются и силы, действующие между газом и жидкостью.) При некоторых условиях вместо нашей «полной системы» оказывается возможным выбрать отдельный атом, который может претерпевать радиоактивный распад или спонтанное испускание электрона без излучения (по Оже), а также отдельный атом и взаимодействующую с ним полость с излучением. По-видимому, расширенная таким способом схема уже является наиболее общей.

Результаты, полученные в этой главе, можно сформулировать следующим образом. *Статистические законы, определяющие частоту переходов между стационарными состояниями и имеющие вид закона радиоактивного распада и его обобщений для многократно повторяющихся процессов* [соотношения (1), (9) и (18)], *уже обеспечивают ту степень хаотичности микроскопических явлений, которая необходима для статистической интерпретации второго начала термодинамики.*

Глава 2

ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ И ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА

§ 3. Учет соотношения неопределенности для энергии и времени. Подход к решению проблемы

Для статистической интерпретации новой волновой, или квантовой механики, которую Гейзенберг и Бор недавно представили в до некоторой степени логически завершенном виде, характерны два обстоятельства. *Во-первых*, за счет введения соотношений неопределенности между пространственно-временнóй локализуемостью объекта и возможностью определения его энергии и импульса устраняются парадоксы, возникавшие в старой квантовой теории вследствие того, что в ней одновременно считались верными законы сохранения энергии и импульса и принцип суперпозиции волн (интерференция). Существенную роль здесь играет универсальность дуализма между «волнами» и «корпускулами» (как вещества, так и излучения). Поскольку здесь мы ограничимся соотношением неопределенности для энергии и времени, сформулируем его следующим образом: чтобы энергию E некоторой системы можно было измерить с точностью ΔE, продолжительность t измерения должна быть по крайней мере порядка

$$t \sim \frac{h}{\Delta E}\,. \qquad (23)$$

Во-вторых, в новой волновой теории дискретность физических явлений природы, характеризуемая планковским квантом действия, учитывается способом, принципиально отличным от способа старой квантовой теории. Вместо элементарных процессов, из-за которых в старой теории пришлось принципиально отказаться от пространственно-временнóго описания, в новой теории выдвигается точка зрения, согласно которой дискретность в описании природы обусловлена лишь самими *наблюдениями*, поскольку последние включают в себя *выбор* из множества *возможностей*. Эти возможности можно вычислять исходя из точно указываемых законов природы.

Как показал Бор, из обоих названных выше обстоятельств следует, что необходимое при любом описании природы различие между наблюдаемым объектом и измерительным прибором в квантовой теории носит гораздо более радикальный характер, чем в классической физике, и что при описании любого физического процесса всегда необходимо принимать во внимание степень замкнутости описываемой системы. Таким образом, понятие стационарного состояния соответствует идеализированному предельному случаю системы, которая достаточно долго предоставлена сама себе. Так как энергию E такой системы следует считать вполне известной, в волновой механике такая система должна была бы

описываться собственной функцией

$$\psi(q, t) = u(q) e^{\frac{2\pi i}{h} Et}, \tag{24}$$

гармонически зависящей от времени, где параметр q введен для сокращенного обозначения переменных $q_1, q_2, \ldots$, определяющих состояние системы (число их иногда может возрастать до бесконечности). Наоборот, чтобы проследить за протеканием какого-нибудь процесса во времени, над системой необходимо произвести наблюдения с помощью какого-нибудь прибора, т. е. считать ее незамкнутой. Здесь вступают в свои права общие решения квантовомеханических уравнений, которые всегда можно представить в виде линейных комбинаций частных решений вида (24).

Чтобы получить достаточно общую, отвечающую проблемам статистической теории теплоты схематизацию процессов, которые протекают во времени в физических системах и могут быть установлены с помощью наблюдений, обратимся к рассуждениям § 2 гл. I. Под влиянием энергии, характеризуемой оператором $H_0(q)$, у системы, которая может содержать и световое излучение, возможны стационарные состояния со значениями энергии $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Если предположить, что полный объем системы, понимаемый в смысле термодинамики, конечен, то эти состояния всегда будут дискретными. Пусть $u_1^0(q), u_2^0(q), \ldots, u_n^0(q), \ldots$ — соответствующие нормированные собственные функции системы. Они удовлетворяют уравнению

$$H_0\{u_n(q)\} = E_n u_n(q), \tag{25}$$

где левая часть означает результат применения оператора к функции $u_n(q)$. Добавим теперь энергию взаимодействия, которой отвечает оператор $V(q)$. Тогда общая, зависящая от времени волновая функция $\psi(q, t)$ модифицированной таким образом системы должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$(H_0 + V)\{\psi(q, t)\} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{26}$$

Как показал Дирак, это уравнение можно решить с помощью метода вариации произвольных постоянных, положив

$$\psi(q, t) = \sum_m a_m(t) u_m(q) e^{\frac{2\pi i}{h} E_m t}, \tag{27}$$

где коэффициенты $a_m(t)$, вообще говоря, зависят от времени. При $V = 0$ они переходят в постоянные относительно времени. При условии, что операторы H_0 и V — комплексно-самосопряженные[9] (это условие всегда

[9] Оператор D является комплексно-самосопряженным, если для любых двух функций $f(q)$ и $g(q)$ и оператора D^*, получающегося из D при замене i на $-i$, выполняется соотношение

$$\int [fD\{g\} - gD^*\{f\}]\, dq = 0.$$

выполнено), уравнение (26), если принять во внимание еще и (25), сводится, как показал Дирак, к следующей бесконечной системе обыкновенных дифференциальных уравнений для коэффициентов:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{da_m}{dt} = \sum_n V_{mn} \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t\right] a_n. \tag{28}$$

Постоянные матричные элементы V_{mn} определяются из соотношения

$$V_{mn} = \int u_m^* V \{u_n\}\, dq.$$

Из комплексной самосопряженности оператора V имеем, что

$$V_{mn}^* = V_{nm}, \tag{29}$$

так что матрица эрмитова. Из этого в свою очередь следует закон сохранения

$$\frac{d}{dt}\left(\sum_n a_n a_n^*\right) = 0, \quad \text{или} \quad \sum_n a_n a_n^* = \text{const}. \tag{30}$$

Физический смысл величин $a_m(t)$ можно сформулировать следующим образом. Добавочную энергию V надо рассматривать лишь в интервале времени $(0, t)$, но не до и не после него, так что эта дополнительная энергия должна быть мгновенно включена в момент времени 0 и соответственно мгновенно выключена в момент времени t[10]. Но тогда состояние системы можно определить до и после критического интервала времени. *Следовательно, имеется вероятность* $|a_n(0)|^2$ (*соответственно* $|a_n(t)|^2$), *что система в момент времени* 0 (*соответственно* t) *находится в состоянии* n. Если требуется узнать, находится ли система в какой-то определенной области состояний, то вероятность этого задается выражением $\sum_n |a_n|^2$, где суммирование проводится по всем состояниям этой области.

И все же этот способ измерения величин $a_n(t)$ не отвечает фактическому положению вещей, если речь идет о проблемах термодинамики. Сделать заключения относительно величин $a_n(t)$, связанных с состояниями невозмущенной системы, можно и не выключая дополнительную энергию V, поскольку время измерения τ настолько мало́, что действием дополнительной энергии V в течение этого времени можно пренебречь. На язы-

---

Интеграл берется по всему пространству переменных q. Из этого соотношения следует ортогональность функций u_n, определяемых из уравнения $D\{u_n\} = E_n u_n$, а также то обстоятельство, что матрица $D_{nm} = \int u_n^* D\{u_m\}\, dq$ эрмитова [ср. уравнение (29)].

[10] Выражение «мгновенно» нуждается в уточнении. Так как нам ниже придется иметь дело еще с одним способом измерения величин $a_m(t)$, пока достаточно будет указать, что «мгновенно» означает «неадиабатически». Выяснение принципиальной допустимости рассматриваемого способа измерения потребовало бы исследования проблемы необходимости гипотезы о беспорядке при доказательстве H-теоремы.

ке старой квантовой теории это означает, что τ мало́ по сравнению с временем жизни T рассматриваемого состояния:

$$\tau \ll T. \tag{31}$$

Величина, обратная T_n, равна сумме, «вероятностей перехода» тех спонтанных процессов, которые могут происходить из данного состояния.

Из того, что время наблюдения ограничено вверху, в силу фундаментального соотношения неопределенности (23) следует, что и само состояние можно определить лишь с ограниченной точностью, так как состояния с разностью энергий ΔE, сравнимой с h/τ, нельзя различить с помощью измерения. *Следовательно, элементарные области стационарных состояний следует выбирать так, чтобы интервал энергий ΔE, покрываемый каждой из них, удовлетворял неравенству*

$$\Delta E \gg \frac{h}{\tau} \gg \frac{h}{T_n}\,. \tag{32}$$

Только в том случае, если отношение h/T_n мало́ по сравнению с разностью энергий соседних стационарных состояний невозмущенной энергии, имеет смысл выбирать отдельное квантовое состояние в качестве элементарной области. Таким образом, не выключая добавочную энергию V, мы с помощью измерения наблюдаемых величин получим значения

$$\frac{1}{\tau}\int\limits_{t}^{t+\tau}\sum_n |a_n(t)|^2\,dt,$$

где суммирование проводится по состояниям элементарной области, удовлетворяющей наложенным выше условиям [11].

В следующем параграфе с помощью полученных формул мы покажем, при каких предположениях можно вывести статистические законы, упоминавшиеся в гл. I, которые в силу сказанного ранее обеспечивают выполнимость H-теоремы. Смысл условия (32), ограничивающего выбор элементарной области, можно пояснить на простых примерах. Рассмотрим полную систему, состоящую из излучения в ограниченном объеме и одного-единственного атома. По Дираку, дополнительной энергией V в этом случае служит энергия взаимодействия между излучением и атомом. Можно считать, что в одной допустимой элементарной области содержится только одно состояние атома; последовательных же собственных колебаний полости с излучением в ней должно быть бесконечно много. Аналогично обстоит дело и с ионизацией возбужденного атома без излучения (испускание корпускулярного излучения, модель радиоактивного процесса); элементарная область должна в этом случае содержать только одно состояние атома, в то же время необходимо, чтобы она содержала много собственных колебаний свободного электрона, определяемых ограниченностью полного объема системы.

---

[11] Переход от распределения по отдельным состояниям к распределению по элементарным областям соответствует переходу от «тонкой» к «грубой» плотности в фазовом пространстве. В классической статистической механике этот переход был введен Эренфестом (статья «Mathematische Enzyklopädie», т. 4, стр. 60).

§ 4. Результаты применения метода вариации постоянных. Квантовомеханическая форма гипотезы «элементарного беспорядка»

Из уже упоминавшейся работы Дирака известно, что лежащие в основе гл. I статистические законы, которым удовлетворяют «переходы» между стационарными состояниями, могут быть выведены из волновой механики. Поэтому мы уделяли мало внимания проведению отдельных выкладок и гораздо больше занимались выяснением гипотез, позволяющих осуществить этот вывод. Особенно отчетливо эти черты нашего подхода проявились в заключительной части предыдущего параграфа при обсуждении примеров с испусканием излучения или электрона (в последнем случае возбужденным) атомом.

Итак, в качестве полной системы мы выбираем атом и излучение или (ионизированный) атом и электрон. В качестве одной элементарной области (обозначаемой символом m) выберем то состояние, в котором нет излучения или же соответственно испускания электрона. В качестве другой элементарной области (обозначаемой символом n) выберем состояния (отличающиеся друг от друга значением индекса α), в которых имеется свободный квант света или соответственно электрон, а полная энергия в пределах, допускаемых неравенством (32), — та же, что и у элементарной области n. Вторая элементарная область должна охватывать определенный интервал энергий (частот) и определенный конус направлений, по которым происходит излучение света или частиц. Состояния α располагаются тем плотнее, чем больше объем, в котором, как предполагается, заключены излучения или свободный электрон.

В нашем случае уравнение (28) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{da_n}{dt} &= \sum_\alpha V_{n\alpha} \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(E_\alpha - E_n)\,t\right] a_\alpha, \\ \frac{h}{2\pi i}\frac{da_\alpha}{dt} &= V_{\alpha n} \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(E_\alpha - E_n)\,t\right] a_n. \end{aligned} \tag{28'}$$

Заменим в первом приближении a_n и a_α в правых частях теми постоянными значениями, которые они принимают при $t = 0$, и проинтегрируем по времени. При $t = 0$ положим сначала $a_\alpha = 0$ и $a_n = 1$, что соответствует испусканию. Тогда

$$a_\alpha = V_{\alpha n} \frac{\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(E_\alpha - E_n)\,t\right] - 1}{E_n - E_\alpha}.$$

Ясно, что здесь возникает явление резонанса, в силу чего в a_α заметный вклад дают лишь те состояния, для которых E_n мало отличается от E_α. (Процесс усреднения по времени наблюдения τ, указанный в предыдущем

параграфе, привел бы к усилению этого резонанса.) Вероятность того, что в момент времени t система будет находиться в элементарной области m, дается выражением

$$W_m(t) = \sum_\alpha |a_\alpha|^2 = \sum_\alpha |V_{\alpha n}|^2 \frac{4\sin^2\frac{\pi}{h}(E_\alpha - E_n)t}{(E_\alpha - E_n)^2}.$$

Можно считать, что величина $|V_{\alpha n}|^2$ практически не зависит от α и равна $|V_{mn}|^2$, ввести на шкале энергий плотность σ_m состояний (в интервале энергий dE_α находится $\sigma_m dE_\alpha$ состояний) и заменить сумму интегралом. Тогда

$$W_m(t) = |V_{mn}|^2 \sigma_m \int\limits_{E_n}^{E_n+\Delta E_m} dE_\alpha \frac{4\sin^2\frac{\pi}{h}(E_\alpha - E_n)t}{(E_\alpha - E_n)^2}.$$

Если $\Delta E_m t \gg h$, что мы будем предполагать, то интеграл практически берется от $-\infty$ до $+\infty$ и равен $(4\pi^2/h)\, t$. Значит,

$$W_m(t) = \frac{4\pi^2}{h} |V_{mn}|^2 \sigma_m t.$$

Из (30) следует, что

$$W_n(t) = 1 - \frac{4\pi^2}{h} |V_{mn}|^2 \sigma_m t.$$

Неравенство $\Delta E_m t \gg h$ позволяет считать, что t велико по сравнению с временем наблюдения τ; но тогда усреднение по интервалу времени τ становится излишним. Этот результат в частном случае, когда начальные условия выбраны так, что $W_n(0) = 1$, $W_m(0) = 0$, совпадает с результатом, полученным из уравнения (19) гл. I, если имеются только две элементарные области n и m. Так как для первой из них следует положить $G_n = 1$, мы получаем

$$A_{nm} = \frac{1}{G_m} \frac{4\pi^2}{h} |V_{mn}|^2 \sigma_m. \tag{33}$$

Разумеется, наше рассмотрение обладает недостатком: полная проверка закона (19) потребовала бы интегрирования дифференциальных уравнений (28′) и в более высоких приближениях по t. Однако мы не думаем, чтобы при этом могло встретиться что-либо принципиально новое. Наоборот, если бы потребовалась проверка результатов, вытекающих из уравнения (19) при начальных условиях $W_n(0) = 0$, $W_m(0) = 1$, соответствующих поглощению излучения или захвату электрона атомом, то, как мы сейчас покажем, понадобилась бы новая гипотеза. Из того,

что $a_n(0) = 0$, $\sum_\alpha |a_\alpha(0)|^2 = 1$, имеем:

$$a_n(t) = \sum_\alpha V_{n\alpha} \frac{\exp\left[\frac{2\pi i}{h}(E_\alpha - E_n)t\right] - 1}{E_\alpha - E_n} a_\alpha(0),$$

$$|a_m(t)|^2 = \sum_{\alpha, \beta} V_{n\alpha} V^*_{n\beta} \frac{\left\{\exp\left[\frac{2\pi i}{h}(E_\alpha - E_n)t\right] - 1\right\}\left\{\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(E_\beta - E_n)t\right] - 1\right\}}{(E_\alpha - E_n)(E_\beta - E_n)} \times$$
$$\times a_\alpha(0) a^*_\beta(0).$$

Эту сумму нельзя вычислить без особой гипотезы о различных a_α. Именно здесь вводится «гипотеза элементарного беспорядка», которая в нашем случае утверждает следующее: «*фазы различных величин* $a_\alpha(0)$ *не зависят друг от друга, вклады различных* $a_\alpha(0)$ *равны*». Отсюда следует, что произведение $a_\alpha(0)\, a^*_\beta(0)$ при $\alpha \neq \beta$ можно положить равным нулю, а $|a_\alpha|^2$ — равным $1/G_m$, где G_m — число состояний α в элементарной области m. Отсюда в свою очередь тотчас же следует, что

$$W_n = \frac{1}{G_m} \frac{4\pi^2}{h} |V_{nm}|^2 \sigma_m t,$$

в соответствии с результатами, полученными из уравнения (19). Мы снова видим, что коэффициент A_{mn} перехода из m в n равен

$$A_{mn} = \frac{1}{G_m} \frac{4\pi^2}{h} |V_{nm}|^2 \sigma_m. \qquad (33')$$

Из (33) и (33′) видно, что *условие* (21) *равенства коэффициентов* A_{nm} и A_{mn}, *характеризующих частоты прямого и обратного процессов, специально введенное в гл. I, является следствием соотношений* (29):

$$V^*_{mn} = V_{nm}, \qquad |V_{mn}|^2 = |V_{nm}|^2,$$

вытекающих из того, что матрица V_{mn} эрмитова. То же можно доказать и для соотношений типа (6), (13) и (22) для прямого и обратного процессов, ранее вводившихся в гл. I по аналогии с теоремой Лиувилля в классической механике[12]. Отсюда непосредственно следует квантовомеханическое обоснование гипотезы о равенстве априорных весов всех (невырожденных) стационарных состояний.

Обсуждавшийся здесь специальный пример содержит все наиболее характерные черты общего случая, разобранного в § 2 гл. I. Анализ этого общего случая с точки зрения волновой механики проводится совершенно аналогично. Существенным результатом наших рассмотрений мы считаем то, что во всех случаях, когда элементарные области, содержащие много

---

[12] Для случая статистики Ферми ср. также работу: *P. Jordan, E. Wigner*. Z. Phys., 1928, **47**, 631.

состояний, обладают отличной от нуля вероятностью, для выполнимости *H*-теоремы необходима гипотеза об элементарном беспорядке, аналогичная гипотезе о числе соударений классической механики. Это означает, что фазы собственных колебаний, относящихся к такой элементарной области, следует считать беспорядочными. Правда, наблюдения, вообще говоря, также способствуют этой беспорядочности; но так же, как и в классической механике, случаи, когда гипотезы, необходимые для выполнимости *H*-теоремы, несправедливы, нельзя считать принципиально невозможным. В этой связи следует заметить, что в предельном случае больших квантовых чисел при подходящем выборе элементарных областей удается сколь угодно хорошо аппроксимировать предположения, из которых исходят в классической механике. С другой стороны, как было показано, общая схема, изложенная в гл. I, позволяет достичь при доказательстве *H*-теоремы о возрастании энтропии в квантовой механике большей простоты, чем в классической, и доказывать эту теорему независимо от специальных предположений о характере материальной системы.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрагам 165
Арвидсон (Arvidsson H.) 343

Бак (Back E.) 7, 199, 266, 284, 286, 290, 291, 294, 298, 332, 334, 337, 343, 351, 611, 642, 658, 659
Бальмер (Balmer J. J.) 147, 148
Баргман (Bargmann V.) 374
Баркла (Barkla C. G.) 256
Барнет (Barnett J. S.) 343
Беккер Р. (Beeker R.) 23, 95, 130, 312, 575
Бергенгрен (Bergengren J.) 253
Бете (Bethe H. A.) 556
Блох (Bloch F.) 391
Бозе (Bose S. N.) 21, 103, 106, 493, 504
Больцман Л. (Boltzmann L.) 7, 344, 661, 663, 665
Бор Н. (Bohr N.) 7, 11, 15, 16, 32, 41, 45, 46, 48, 49, 52, 53, 57, 62, 65, 67, 74, 76, 82, 86, 91, 97—100, 103, 109, 112, 115, 130, 136, 139, 148—152, 157, 158, 160, 165, 169, 170, 174, 176, 178, 183, 184, 192, 198—200, 205, 208, 210, 213, 214, 216, 218—220, 222, 224, 226, 228, 230, 231, 233—237, 239, 240, 242, 244—246, 250, 252, 256, 259, 260, 269, 275, 283, 309, 312, 320, 334, 342, 351, 352, 355, 360, 364, 565, 575, 576, 580—583, 587, 594, 595, 602, 611, 622, 623, 646—648, 651—654, 660, 662, 672
Борн (Born M.) 7, 115, 145, 147, 165, 175, 204, 209, 218, 220, 221, 262, 352, 400, 457, 458, 460, 483—485, 502, 508, 510, 575, 580, 581, 595
Боте (Bothe W.) 32, 35, 105, 111, 256, 663
Боуэн (Bowen J. S.) 215, 264—267, 270, 271, 336, 643
Брейт (Breit G.) 97, 550, 562
Бриллюэн (Brillouin L.) 464, 504, 664
Бринкман (Brinkman H. C.) 485, 486
Броди (Brody E.) 575, 580, 581, 595
Брунс (Bruns) 591, 592
Брэккет (Brackett F. S.) 148
Бургер (Burger H. C.) 21, 35, 88, 91, 115, 301, 302, 304, 305
Бухвальд (Buchwald E.) 7, 175
Быховски (Bichowski F. R.) 270
Бэйтс (Bates L. F.) 343
Бюргерс (Burgers J. M.) 48, 51, 56, 197, 587, 608
Вагнер 251
Валлер (Waller I.) 518, 556, 562
Ван-Гель (van Geel W. C.) 91, 303
Ван ден Брук (van den Broek A.) 10, 209, 250
Ван-дер-Варден (van der Waerden B. L.) 476, 485, 543
Вандерс (Wanders G.) 456
Ван-Урк (van Urk Th.) 231
Ван-Флек (van Fleck J. M.) 62, 130
Вебстер (Webster D. L.) 253
Вейль (Weyl H.) 101, 376, 388, 431, 476, 544, 554
Вейсс (Weiss P.) 345
Вентцель (Wentzel G.) 30, 32, 115, 231, 234, 252, 255, 256, 258, 259, 262, 263, 266, 268, 269, 334, 337, 341, 464
Вернер (Werner S.) 215, 257, 310, 312—314
Вигнер (Wigner E.) 476, 489, 493, 506, 507, 678
Вик (Wick G. C.) 514
Вильсон (Wilson W.) 47, 103
Вин (Wien W.) 35, 94, 215
Вингард (Wingardh K. A.) 254
Винтер (Winter A.) 431
Вихерн (Wichern W.) 86
Вольф (Wolf K. K.) 114
Вуд (Wood R.) 14, 15, 134—136, 138, 349

Гааз, де (de Haas W.) 343
Гавиола (Gaviola E.) 134
Гаррисон (Harrison G. R.) 15
Гаудсмит (Gondsmit S.) 89, 164, 196, 267, 280, 286, 300—302, 305, 322, 325, 326, 330, 333, 335
Гейгер (Geiger H.) 111
Гейзенберг (Heisenberg W.) 7, 84, 88, 96, 115, 117, 118, 121, 122, 124, 125, 140, 209, 220, 221, 262, 268, 269, 286, 288, 290, 293, 299, 301—304, 326, 328, 335—337, 352, 355, 376, 379, 400, 422, 493, 505, 508—510, 517, 526, 611, 617, 619, 641, 647, 662, 672
Гельман (Hellmann H.) 566
Гепперт (Geppert H.) 158
Герке 164

Герлах (Gerlach W.) 80, 132, 348, 435
Герц (Hertz G.) 15, 16, 251, 253, 259, 330
Герцфельд (Herzfeld K.) 38, 114, 115, 132, 197
Гетце (Götze R.) 212, 334
Гиббс (Gibbs J. W.) 7, 661
Гизелер (Gieseler H.) 341, 619
Гильберт (Hilbert D.) 407
Гильден 590
Глитчер (Glitscher K.) 165
Горбассо (Gorbasso A.) 198
Гордон (Gordon W.) 531, 556, 561
Гримм (Grimm H. G.) 7, 351
Грин (Green J.) 269, 335
Гротриан (Grotrian W.) 329, 341, 658
Гюттингер (Güttinger P.) 457, 487

Дарвин (Darwin C. G.) 162, 379, 460, 474—476, 538, 556, 560, 562, 566
Дебай (Debye P.) 29, 46, 48, 52, 78, 102, 192, 195, 473, 474, 570, 623, 624, 626, 629, 634
Де Бройль Л. (de Broglie L.) 108, 352, 356, 357, 378, 464
Де Бройль М. (de Broglie M.) 251
Дейта (Data S.) 314
Делоне 595
Демпстер (Dempster J.) 94, 97
Деннисон (Dennison D. M.) 493
Десландр (Deslandres H.) 591
Джинс (Jeans J.) 100
Дирак (Dirac P. A. M.) 7, 23, 352, 391, 403, 428, 440, 475, 483, 493, 502, 504, 510, 522, 528, 529, 532, 541, 542, 553, 556, 563, 565, 567, 569, 661, 662, 673—676
Доргело (Dorgelo H. B.) 304, 305, 331
Дорфман Я. Г. 349
Друде 114
Дуэйн (Duane W.) 108

Заутер (Sauter F.) 568
Зиберт (Siebert G.) 310
Зигбан (Siegbahn H.) 252, 253
Зоммерфельд (Sommerfeld A.) 7, 26, 47, 48, 78, 84, 96, 146, 152, 154, 157, 159, 163, 165, 167, 177—180, 192, 194—197, 210, 214—217, 223, 231, 235, 252, 255, 257—259, 264, 269, 271—273, 275—278, 285, 291, 294, 301, 303—305, 341, 346, 349—351, 383, 409, 556, 574, 611, 612, 615, 616, 634, 635, 638, 641, 643, 646, 652, 654, 659

Инагаки (Inagaki M.) 456
Иордан (Jordan P.) 7, 25, 328, 330, 331, 352, 400, 443, 483—485, 504, 506—508, 510, 663, 678
Иттман (Ittman G. P.) 469

Йоос (Joos G.) 134, 135, 351

Кабрера (Cabrera B.) 348
Казимир (Casimir H. B. G.) 409
Каталан (Catalan M. A.) 284
Кеннард (Kennard E. H.) 379, 476
Кент (Kent N. A.) 291
Кеплер 143
Кисс (Kiess) 657
Кларк (Clark H.) 253
Клейн О. (Klein O.) 17, 18, 201, 203, 204, 506, 510, 514, 518, 531, 556, 567, 568
Кокубу (Kokubu) 179
Комптон (Compton A. H.) 29, 30, 32, 108, 111, 623, 624, 626, 629
Кондон (Condon E. U.) 376
Копферман (Kopfermann H.) 311
Коссель (Kossel W.) 214, 246, 250, 252, 253, 272
Костер (Coster D.) 242, 251—253, 256, 257, 259, 260, 305, 351, 646
Крамерс (Kramers H. A.) 23, 32, 67, 86, 97, 99, 109, 115, 117, 118, 120—122, 124, 130, 136, 162, 164, 175, 177, 180, 182—184, 210, 254, 255, 360, 469, 485, 486, 575, 576, 580, 581, 587, 596, 622, 663
Кратцер (Kratzer A.) 596, 600—602, 606, 607
Крониг (Kronig R.) 89, 134, 301, 302, 305, 308, 327
Крутков Ю. А. 51
Кудар (Kudar J.) 531
Кун (Kuhn W.) 120, 245, 322
Курант (Courant R.) 101, 407

Лайман (Lyman Th.) 148, 237, 274, 330
Ладенбург (Ladenburg R.) 120, 128, 129, 132, 208, 239, 305, 311
Ландау Л. Д. 363, 460
Ланде (Landé A.) 7, 84, 90, 164, 265—268, 270—273, 275—277, 283—286, 288, 289, 291, 294, 295, 297, 299, 301, 328—330, 332, 334, 335, 340, 343, 350, 351, 566, 611—614, 616, 617, 619, 642, 643, 645—647, 649, 654, 658
Ланжевен (Langevin P.) 132, 188, 344, 345, 571, 635
Лаплас 590
Лапорт (Laporte O.) 326, 335, 341, 488, 538, 543, 659
Лармор (Larmor J. J.) 80, 187, 385, 571
Лау 164
Лауэ (Laue M. von) 52, 205, 458
Ленард (Lenard P.) 8, 9

Ленц (Lenz W.) 33, 99, 170, 201, 203, 204, 571
Линд (Lindh A. E.) 253
Лондон (London F.) 388, 554
Лоренц (Lorentz H. A.) 28, 98, 99, 108, 187, 192, 621
Лохузен (van Lohuizen T.) 277
Лундквист (Lundquist O.) 253
Льюис 246
Люнелунд (Lunelund H.) 178

Мартин (Martin L. H.) 254
Мейер (Meyer St.) 348
Меггерс (Meggers W. F.) 314
Мёглих (Möglich F.) 557
Мейн Смит (Mein Smith) 338
Мейсснер (Meissner K. W.) 331
Мензинг (Mensing L.) 99
Ми (Mie G.) 41
Милликен (Millikan R. A.) 9, 148, 151, 215, 256, 264—267, 270, 271, 336, 643, 645, 646, 654
Милн (Milne E.) 23
Минковский (Minkowski R.) 129, 130
Мишина (Mishina T.) 349
Мозли (Moseley H.) 10, 151, 248, 250, 654
Молер (Mohler F. L.) 314
Монзенгейль (Monsengeil K.) 629
Мотт (Mott N. F.) 493, 566

Нагаока (Nagaoka H.) 349, 351
Найквист (Nyquist H.) 165, 310
Нейман, фон (von Neumann J.) 402, 413, 431, 438, 440, 441, 443, 489, 538, 661
Никольсон (Nicolson J. W.) 46, 608
Ниссен (Niessen K. F.) 469
Нишина (Nishina Y.) 257, 556
Нордгейм (Nordheim L.) 134, 662

Оже (Auger P.) 256, 455, 671
Ольденберг (Oldenberg O.) 196
Оппенгеймер (Oppenheimer J. R.) 460, 493, 569
Орнштейн (Ornstein L. S.) 21, 35, 88, 91, 115, 301—305, 663
Оудт (Oudt E. W.) 305

Пайерлс (Peierls R.) 363, 505
Панет7
Пашен (Paschen F.) 148, 150, 163, 165, 199, 212—214, 230, 265, 290, 291, 298, 329, 330, 642
Персико (Persico F.) 457
Петерсен (Petersen M.) 335
Пирон (Piron C.) 456
Планк (Planck M.) 7, 8, 11, 16, 28, 35, 47, 53, 54, 62, 101, 621, 631, 662
Подольский (Podolsky B.) 391, 400
Престон 276, 278, 329
Прингсгейм (Pringsheim P.) 134, 135
Пуанкаре (Poincaré H.) 592—594

Разетти (Rasetti F.) 138
Райт (Wright W. H.) 208
Райхе (Reiche F.) 7, 13, 120, 237
Рассел (Russel H. N.) 285, 305, 327, 335—337, 341, 351, 499
Рау (Rau H.) 16
Рауш фон Траубенберг (Rausch von Traubenberg) 86
Резерфорд (Rutherford E.) 10, 141
Ридберг 148, 213, 235, 272, 273, 325, 614
Ритц 12, 148, 213
Рихтмайер (Richtmeyer F.) 254
Ричардсон (Richardson O.) 342
Робертсон (Robertson H. P.) 376
Робинсон (Robinson H.) 251
Росселанд С. (Rosseland S.) 17, 18, 234, 256
Руарк (Ruark A. E.) 351
Рубинович (Rubinowicz A.) 76, 103, 136, 178, 192, 288
Рунге (Runge C.) 276, 278, 280, 283, 596, 607, 642
Рэлей (Lord Rayleigh) 100

Саймон (Simon A. W.) 111
Саксмит (Sucksmith W.) 343
Салис (Salis G.) 210, 241, 246
Сальпетер (Salpeter E. E.) 556
Саундерс (Saunders F. A.) 285, 327, 335—337, 341, 351, 499
Свинне (Swinne R.) 260, 338
Слетер (Slater J. C.) 32, 97, 99, 109, 130, 136, 360, 502, 661
Смекаль (Smekal A.) 7, 38, 98, 108, 121, 252
Сонэ (Take Sone) 573, 574
Стенстрем (Stenström W.) 253
Стокс 14
Стонер (Stoner E. C.) 237, 254, 337—339, 349, 645, 652—656
Стрэтт (Strutt R. S.) 14, 125
Сугиура (Sugiura Y.) 349

Такамине (Takamine) 179, 310, 312—314, 329, 351
Тамм И. Е. 349
Тенцлер (Tänzler) 573
Тетроде (Tetrode H.) 557
Толмен (Tolmen R. C.) 97
Томас (Thomas W.) 120, 234, 312

Томсен Ю. 235
Томсон Дж. (Tomson J. J.) 10, 32, 159
Торсен (Thorsen V.) 244, 658

Уайт (White M. P.) 256
Уленбек (Uhlenbeck G. E.) 164, 280, 300, 325, 538, 543
Унзольд (Unzöld A.) 197, 266

Фалькенхаген (Falkenhagen H.) 605
Фаулер (Fowler A.) 150, 212, 214, 230, 238, 265, 608, 657
Ферми (Fermi E.) 138, 457, 493, 504, 664
Фёрстерлинг (Försterling K.) 32, 33, 97, 196, 197
Фирц (Fierz M.) 408
Фогт (Voigt W.) 86, 292
Фок В. А. 388, 391, 457, 458, 509, 531, 538, 549
Фоккер (Fokker A. D.) 28, 621, 630
Фольмер (Volmer M.) 95, 99, 128, 129
Фортрат (Fortrat A.) 610
Франк Дж. (Frank J.) 13, 15, 237
Френкель Я. И. 460
Фрерихс (Frerichs R.) 306
Фривольд (Frivold O. E.) 605
Фрике (Fricke H.) 253
Фриш С. Э. 294
Фукуда (Fukuda M.) 310, 314
Фут (Foote P. D.) 310, 314
Фюс (Fues E.) 7, 214, 232, 233, 268, 566
Фюхтбауэр (Füchtbauer C.) 14, 99, 124, 125

Халперн (Halpern O.) 29, 33, 41, 197, 201
Ханле (Hanle W.) 138—140
Хансен (Hansen G.) 164, 196, 197
Хансен (Hansen H. M.) 196, 310, 312—314
Хартман (Hartmann J.) 208
Хартри (Hartree D. R.) 217, 220, 222, 232, 268
Хассель (Hassel Odd) 605
Хевеши 242
Хёнль (Hönl H.) 89, 134, 301, 302, 305
Хеттнер (Hettner G.) 604
Хойт (Hoyt F. C.) 234, 253
Хойрлингер 607
Хольтсмарк (Holtsmark P.) 15, 99
Хопф (Hopf L.) 25

Хопфилд (Hopfield J. J.) 341, 659
Хунд (Hund F.) 222, 239, 240, 328, 332, 334, 341, 349, 351, 409

Цван (Zwaan A.) 469

Челлен (Källen G.) 352, 394, 519, 522, 556
Чулановский В. М. 313

Шарлье (Charlier B. C. L.) 147, 591
Шатток (Chattock A. P.) 343
Шварцшильд (Schwarzschild K.) 48, 165, 168, 177, 582
Швингер (Schwinger J.) 352, 394
Шено (Chenault R. L.) 310, 351
Шенстон (Shenstone A. G.) 240
Шпонер (Sponer H.) 341
Шредингер (Schrödinger E.) 26, 111, 220, 222—224, 231, 352, 364, 376, 383, 389, 406, 415, 428, 464, 472, 476, 531, 548—550, 552, 556, 626, 662
Штарк (Stark J.) 97, 165, 169, 177, 178, 208, 310, 313
Штерн (Stern O.) 80, 95, 99, 128, 129, 132, 199, 314, 316, 317, 435
Штюкельберг (Stueckelberg E. C. G.) 456
Шюлер (Schüler H.) 215

Эверстед (Eversted J.) 208
Эйнштейн (Einstein A.) 5, 9, 11, 16, 17, 19, 21, 23—25, 33, 37, 38, 40, 53, 82, 100, 103, 106, 121, 127, 343, 352, 493, 504, 525, 621—623, 629—631, 664
Элдридж (Eldridge J. A.) 137, 138
Эллет (Ellet A.) 134—136, 138
Эпштейн (Epstein P. S.) 48, 91, 108, 115, 117, 165, 167, 168, 176, 177, 201, 205, 336, 348, 576, 585, 595
Эренфест (Ehrenfest P.) 37, 38, 40, 49, 51, 53, 82, 95, 97, 102, 108, 121, 378, 383, 457, 675

Юри (Urey H. C.) 200, 270

Якоб (Jakob H.) 305
Якоби (Jacobi G.) 166
Якобсен (Jacobsen J. C.) 196
Ямада (Yamada K.) 329
Яффе (Jaffe G.) 402, 497

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

I. Общие принципы квантовой теории 7

§ 1. Основные постулаты квантовой теории 7
§ 2. Тепловое равновесие между атомами и излучением. Вывод закона излучения Планка, предложенный Эйнштейном 16
§ 3. Учет поступательного движения атома. Направленное излучение . . . 23
§ 4. Эффект Комптона 28
§ 5. Тепловое равновесие в процессах рассеяния. Связь между рассеянием и поглощением 33
§ 6. Квантовая теория многократно периодических систем 41
§ 7. Адиабатический принцип 49
§ 8. Статистические веса стационарных состояний 53
§ 9. Принцип соответствия 57
§ 10. Примеры применения принципа соответствия (осциллятор, ротатор, центральное движение) 68
§ 11. Сохранение момента импульса при излучении. Квантование направлений. Отклонение атомных пучков в неоднородных полях 72
§ 12. Спектроскопическая стабильность. Правила интенсивностей для компонент линий в аксиально-симметричном поле 82
§ 13. Конечная ширина стационарных состояний. Теория ширины линии . . 91
§ 14. Квантование излучения в полости по методу собственных колебаний . 100
§ 15. Общие сведения об отношении волновой теории к квантовой. Законы сохранения энергии и импульса в квантовой теории 106
§ 16. Квантовая теория и дисперсионные явления 112
§ 17. Более подробный анализ соотношений внутри линии поглощения . . 125
§ 18. Соотношения устойчивости для дисперсионных явлений во внешних полях. Поляризация резонансного излучения 131

II. Теория спектров атомов с одним электроном 141
§ 19. Применение механики к задаче двух тел 141
§ 20. Применение квантовой теории к атому с ядром. Элементарная теория водородоподобных спектров 147
§ 21. Теория релятивистской тонкой структуры 152
§ 22. Эффект Штарка 165
§ 23. Эффект Штарка и релятивистская поправка 179
§ 24. Эффект Зеемана 187
§ 25. Случай скрещенных электрических и магнитных полей 200
§ 26. Проблемы теории водородоподобных спектров 206

III. Спектры атомов с более чем одним электроном 209
§ 27. Несостоятельность известных теоретических принципов 209
§ 28. Общие закономерности спектральных серий 212
§ 29. Центральные орбиты первого рода. Поляризуемость атомного остатка 220
§ 30. Проникающие орбиты. Увеличение их главного квантового числа с атомным номером 223
§ 31. Боровская теория естественной системы элементов 234
§ 32. Еще о спектрах элементов, следующих после заполнения оболочек из восемнадцати электронов 242
§ 33. Общие закономерности рентгеновских спектров 248
§ 34. Схема уровней для рентгеновских спектров. Релятивистские и экранировочные дублеты 256
§ 35. Переход от рентгеновской к видимой области спектра. Релятивистская и ориентационная интерпретация сложной структуры дублетных спектров 263
§ 36. Некоторые детали сложной структуры спектров типа спектров щелочных и щелочноземельных металлов (дублетные и триплетные спектры) . . . 271
§ 37. Общая форма аномального эффекта Зеемана в слабых полях. Фактор расщепления и магнитная аномалия 276
§ 38. Эффект Зеемана для дублетных и простых триплетных спектров . . . 281
§ 39. Обобщение на высшие мультиплеты. Правило интервалов 284
§ 40. Магнитооптическое превращение (эффект Пашена — Бака) 290
§ 41. Правила интенсивностей для мультиплетов и их зеемановских компонент 301
§ 42. Влияние электрических полей на спектральные серии 308
§ 43. Неоднородный эффект Штарка 314
§ 44. Спектры щелочноземельных металлов с точки зрения принципа заполнения. Соотношения между простой и триплетной системами 318
§ 45. Обобщение на случай любых атомов. Правило чередования Ридберга. Правило разветвления 325
§ 46. Спектр неона как пример общих закономерностей сложных спектров. Термы типа щелочноземельных металлов в возбужденном атомном остатке. Одновременные переходы двух электронов 329

§ 47. Заполнение электронных групп в атоме и длины периодов естественной системы элементов 337
§ 48. Связь эффекта Зеемана с другими магнитными явлениями 342

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКИ

А. Нерелятивистская теория 352
§ 1. Принцип неопределенности и дополнительность 352
§ 2. Измерение положения и импульса 360
§ 3. Волновая функция свободной частицы 366
§ 4. Волновая функция в случае частицы, находящейся во внешнем силовом поле 379
§ 5. Взаимодействие нескольких частиц. Операторное исчисление 389
§ 6. Стационарные состояния как собственные значения 402
§ 7. Общие преобразования операторов и матриц 415
§ 8. Общая форма закона движения 426
§ 9. Определение стационарных состояний с помощью измерения. Общее обсуждение понятия измерения 433
§ 10. Общий формализм теории возмущений 448
§ 11. Адиабатические и внезапные возмущения системы. Общее вероятностное утверждение квантовой механики 457
§ 12. Предельный переход к классической механике. Связь со старой квантовой теорией 463
§ 13. Функция Гамильтона, допускающая группу преобразований. Момент импульса и спин 476
§ 14. Свойства собственных функций многих одинаковых частиц по отношению к перестановкам. Принцип запрета 493
§ 15. Рассмотрение процессов излучения с помощью принципа соответствия 510
§ 16. Применение к свойствам когерентности излучения 522

Б. Релятивистская задача одного тела 529
§ 17. Введение 529
А. Волновое уравнение Дирака для электрона 529
§ 18. Случай свободного электрона 529
§ 19. Релятивистская инвариантность 535
§ 20. Поведение волновых пакетов в отсутствие поля 545
§ 21. Волновое уравнение при наличии сил 553
Б. Приближения и границы теории Дирака 559
§ 22. Нерелятивистская волновая механика спина как первое приближение . 559
§ 23. Предельный переход к классической релятивистской механике частицы 563
§ 24. Переходы в состояния с отрицательной энергией. Границы теории Дирака 567

СТАТЬИ

1920

Теоретические замечания о диамагнетизме одноатомного газа 570

1922

О квантовании возмущенной механической системы (*совместно с М. Борном*) 575

1923

К теории полосатых спектров (*совместно с Г. А. Крамерсом*) 596
О закономерностях аномального эффекта Зеемана 611
О тепловом равновесии между излучением и свободными электронами 621

1925

О влиянии зависимости массы электрона от скорости на эффект Зеемана 634
О связи между заполнением групп электронов в атоме и сложной структурой спектров 645

1928

***H*-теорема о возрастании энтропии с точки зрения новой квантовой механики** 661

Именной указатель 680

Вольфганг Паули

ТРУДЫ ПО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Квантовая теория

Общие принципы волновой механики

Статьи 1920—1928

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии «Классики науки»

Редактор *С. И. Ларин*
Редактор издательства *Ю. Г. Тихомирова*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технический редактор *П. С. Кашина*
Корректоры *Л. И. Рубинская*, *В. С. Федечкина*

Сдано в набор 17/III 1975 г.
Подписано к печати 25/VII 1975 г.
Формат 70×90$^1/_{16}$ Бумага № 2
Усл. печ. л. 50,44 Уч.-изд. л. 46,7
Тираж 4200 экз. Тип. зак. 2012 Цена 3 р. 49 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
98	23 св.	атомного ядра	атома с ядром
112	8 св.	ϑ и ϑ	ϑ_e и ϑ
171	1 св.	движения	уровня
317	12 св.	$-\partial\mathfrak{E}z/\partial z$	$-\partial\mathfrak{E}_z/\partial z$
340	1, 2 сн.	*В. Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.	См. стр. 645
488	1, 2 сн.	Русск. перев.: *В Паули*. Труды по квантовой теории. Статьи.	Ср. стр. 559
635	17 св.	$\mathfrak{R}$	$\mathfrak{H}$
637	1 св.	$\mathfrak{R}$	$\mathfrak{H}$
655	9 сн.	$\vec{m}_1$	m_1

В. Паули



W. Pauli

В. ПАУЛИ

ТРУДЫ ПО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ





8 р. 9 к.